



Diagnostic de sols pollués par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) a l'aide de la spectrophotométrie UV.

Magalie Crone

► To cite this version:

Magalie Crone. Diagnostic de sols pollués par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) a l'aide de la spectrophotométrie UV.. Sciences de l'environnement. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne; INSA de Lyon, 2001. Français. NNT : 2000ISAL0120 . tel-00837762

HAL Id: tel-00837762

<https://theses.hal.science/tel-00837762>

Submitted on 24 Jun 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES
APPLIQUEES DE LYON

N° d'ordre : 227 ID

Année 2000

THESE

présentée par

Magalie CRÔNE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE
LYON

Formation doctorale : SCIENCES ET TECHNIQUES DU DECHET

**DIAGNOSTIC DE SOLS POLLUES PAR DES
HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES
(HAP) A L'AIDE DE LA SPECTROPHOTOMETRIE UV**

soutenue le 28 janvier 2000

JURY

| | |
|------------------------|---|
| M. R. GOURDON | Professeur à l'INSA-Lyon (Président) |
| M. Ph. GARRIGUES | Directeur de Recherche à l'Université Bordeaux I (Rapporteur) |
| Mme C. MASSIANI | Professeur à l'Université Aix-Marseille (Rapporteur) |
| M. J. BOURGOIS | Professeur à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne |
| M. O. THOMAS | Professeur à l'Ecole des Mines d'Alès |
| Melle E. TOURAUD | Maître de Conférences à l'Ecole des Mines d'Alès |
| M. P. FORMISYN | Chargé de Recherche à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne |
| M. J. R. DEGORCE-DUMAS | Maître de Conférences à l'Ecole des Mines d'Alès |

Thèse préparée au Laboratoire Génie de l'Environnement Industriel, Ecole des Mines
d'Alès en cotutelle avec le Centre SITE, Ecole des Mines de Saint-Etienne.

THESE

présentée par

Magalie CRÔNE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

Formation doctorale : SCIENCES ET TECHNIQUES DU DECHET

**DIAGNOSTIC DE SOLS POLLUES PAR DES
HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES
(HAP) A L'AIDE DE LA SPECTROPHOTOMETRIE UV**

soutenue le 28 janvier 2000

JURY

| | |
|------------------------|---|
| M. R. GOURDON | Professeur à l'INSA-Lyon (Président) |
| M. Ph. GARRIGUES | Directeur de Recherche à l'Université Bordeaux I (Rapporteur) |
| Mme C. MASSIANI | Professeur à l'Université Aix-Marseille (Rapporteur) |
| M. J. BOURGOIS | Professeur à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne |
| M. O. THOMAS | Professeur à l'Ecole des Mines d'Alès |
| Melle E. TOURAUD | Maître de Conférences à l'Ecole des Mines d'Alès |
| M. P. FORMISYN | Chargé de Recherche à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne |
| M. J. R. DEGORCE-DUMAS | Maître de Conférences à l'Ecole des Mines d'Alès |

Thèse préparée au Laboratoire Génie de l'Environnement Industriel, Ecole des Mines d'Alès
en cotutelle avec le Centre SITE, Ecole des Mines de Saint-Etienne.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire Génie de l'Environnement Industriel (LGEI) de l'Ecole des Mines d'Alès et dirigé en cotutelle avec le Centre Sciences, Information et Technologies pour l'Environnement (SITE) de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Olivier Thomas, directeur de thèse et responsable du LGEI, de m'avoir accueillie dans son équipe. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour la confiance et l'intérêt bienveillant qu'il m'a témoignés.

Je remercie également Monsieur Jacques Bourgois, codirecteur de thèse, pour son aide précieuse et son soutien au cours de ce travail de recherche.

Que Monsieur Rémy Gourdon soit remercié pour avoir accepté la présidence du jury de thèse.

Je remercie également Madame Catherine Massiani et Monsieur Philippe Garrigues d'avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. Leurs remarques et suggestions m'ont aidé à progresser.

J'exprime ma profonde gratitude à Mademoiselle Evelyne Touraud pour son aide et son soutien sans faille au cours de ces trois années.

J'adresse aussi mes remerciements à Monsieur Jean-Régis Degorce-Dumas et Monsieur Pascal Formisyn pour la confiance qu'ils m'ont toujours manifestée.

J'exprime ma reconnaissance particulière à Olivier Cloarec pour sa participation au développement du kit d'analyse.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel du SITE et du LGEI pour leur amitié. Plus particulièrement, Françoise, Corinne et Dominique pour leur gentillesse; Sylvie, Valérie, Lionel et Thierry pour leur aide technique très précieuse; Marie-Florence, Cathy et Eric pour leurs conseils. Je ne saurais oublier les copines (Sabine, Cécile, Chloé, Nicki, Katia, Montserrat, Maria, Maria-Célia et Carole) et les copains (Petr, Fabien, Benoît, Guillaume, Sébastien, Yves, Arnould, Gaëtan et les potes du bât. B). Et les stagiaires et élèves que j'ai encadrés avec beaucoup de plaisir.

Enfin, je tiens à remercier chaleureusement mes parents, ma sœur, mon frère, ma famille et mes proches pour leur soutien et leur amour.

A mes parents, à Bernadette, sans qui je ne serai pas là aujourd'hui

RESUME

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont produits au cours de processus de pyrolyse et de combustion. Ils se retrouvent dans les sols, souvent à des concentrations importantes.

La réhabilitation d'anciens sites pollués par des HAP nécessite un diagnostic initial de la pollution. Dans cette optique, une procédure analytique basée sur la spectrophotométrie UV a été développée et validée sur environ 80 échantillons de sol. Les différentes méthodes d'exploitation des spectres UV des extraits organiques de sol ont conduit au développement d'outils simples et rapides de caractérisation. Un indice UV HAP permettant d'estimer la teneur globale en HAP a été proposé. Une exploitation plus fine des spectres a permis d'obtenir une indication de la présence ou l'absence de certains HAP individuels (benzo[a]pyrène). Un indice de maturité basé sur une approche bilongueur d'onde constitue un indicateur de l'évolution potentielle de la pollution des sols dans les conditions naturelles. La méthodologie de laboratoire a été adaptée au terrain et a conduit à la réalisation d'un kit de caractérisation rapide des HAP. L'ensemble des résultats est donné en 20 minutes.

Mots clés

Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), sols pollués, diagnostic rapide, spectrophotométrie UV, indice HAP, indice de maturité, kit de caractérisation.

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were produced by many pyrolytic or combustion processes. They were found in soils, often in high concentrations.

Remediation of industrial sites contaminated by PAHs requires an initial diagnosis of the pollution. In this perspective, an analytical procedure based on UV spectrophotometry was developed and validated with about 80 soil samples. Different exploitation methods of the samples UV spectra enable to develop simple and rapid characterisation tools. A PAH UV index is proposed for the estimation of global PAH concentration. A more accurate exploitation of the spectra gives an indication on the presence or the absence of some individual PAH like benzo[a]pyrene. A maturity index based on a two wavelength approach constitutes an indicator of the potential evolution of soil contamination in natural conditions. Laboratory methodology was adapted to field analysis and a test kit was designed for this purpose. The test duration is 20 minutes.

Key words

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), contaminated soils, rapid diagnosis, UV spectrophotometry, PAH index, maturity index, test kit.

DIAGNOSTIC DE SOLS POLLUES PAR DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP) A L'AIDE DE LA SPECTROPHOTOMETRIE UV

| | |
|--|-----------|
| INTRODUCTION | 17 |
| CHAPITRE 1- CONTEXTE ET OBJECTIFS DE L'ETUDE | 20 |
| 1.1- PROBLEMATIQUE DES SOLS POLLUES PAR DES HAP | 20 |
| 1.1.1- Les HAP : polluants prioritaires | 20 |
| 1.1.1.1- Nature chimique | 20 |
| 1.1.1.2- Propriétés physico-chimiques | 22 |
| 1.1.1.3- Origines des HAP | 24 |
| 1.1.1.4- Données toxicologiques | 28 |
| 1.1.2- Gestion des sols pollués par des HAP | 31 |
| 1.1.2.1- Aspect réglementaire | 31 |
| 1.1.2.2- Démarche administrative | 32 |
| 1.1.3- Techniques de décontamination d'un sol | 35 |
| 1.1.3.1- Présentation des techniques de traitement | 35 |
| 1.1.3.2- Les procédés de traitement biologique des sols contaminés par des HAP | 38 |
| 1.2- EVALUATION DE LA CONTAMINATION D'UN SOL | 47 |
| 1.2.1- Les méthodes de laboratoire | 47 |
| 1.1.2.1- Prétraitement de l'échantillon de sol | 48 |
| 1.1.2.2- L'étape d'extraction | 49 |
| 1.1.2.3- L'analyse de l'extrait | 52 |
| 1.2.2- Les méthodes de terrain | 53 |
| 1.2.2.1- L'analyse sans extraction | 53 |
| 1.2.2.2- L'analyse après extraction des sols | 55 |
| 1.3- OBJECTIFS DE L'ETUDE | 63 |

| | |
|---|------------|
| CHAPITRE 2 - METHODOLOGIE DE CARACTERISATION PROPOSEE | 65 |
| 2.1- L'ETUDE DES HAP PAR SPECTROPHOTOMETRIE UV | 66 |
| 2.1.1- La spectrophotométrie UV | 66 |
| 2.1.2- Relation structure des HAP / spectre UV | 67 |
| 2.1.3- Méthodes d'exploitation des spectres UV | 76 |
| 2.2- METHODES DEVELOPPEES | 79 |
| 2.2.1- Echantillonnage et prétraitement de l'échantillon de sol | 79 |
| 2.2.2- Protocole d'extraction | 81 |
| 2.2.3- Analyse par spectrophotométrie UV | 87 |
| CHAPITRE 3 - APPLICATIONS DE LA METHODOLOGIE | 90 |
| 3.1- CARACTERISATION DU NIVEAU DE CONTAMINATION DES SOLS | 91 |
| 3.1.1- Présentation des sols étudiés | 91 |
| 3.1.1.1- Site A | 91 |
| 3.1.1.2- Site B | 92 |
| 3.1.1.3- Site C | 93 |
| 3.1.1.4- Site D | 93 |
| 3.1.2- Evaluation de la pollution en HAP | 95 |
| 3.1.2.1- Sites A, B et C | 95 |
| 3.1.2.2- Site D | 99 |
| 3.1.3- Discussion | 101 |
| 3.2- CONTROLE D'UN PROCEDE DE DECONTAMINATION | 106 |
| 3.2.1- Champ expérimental | 106 |
| 3.2.2- Résultats | 109 |
| 3.2.3- Discussion | 114 |
| 3.3- DU LABORATOIRE AU TERRAIN | 120 |
| 3.3.1.1- Prétraitement de l'échantillon | 121 |
| 3.3.1.2- Extraction | 122 |
| 3.3.1.3- Le spectrophotomètre | 124 |

| | |
|--|------------|
| CONCLUSION | 128 |
| <hr/> | |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 130 |
| <hr/> | |
| ANNEXES | 142 |
| <hr/> | |
| ANNEXE 1- MICRO-ORGANISMES CAPABLES DE DEGRADER LES HAP. | 143 |
| ANNEXE 2- MATERIELS ET METHODES. | 144 |
| ANNEXE 3- RESULTATS DE LA CARACTERISATION DES SOLS | 154 |
| ANNEXE 4- RESULTATS CHROMATOGRAPHIQUES DES TRAITEMENTS BIOLOGIQUES EN LABORATOIRE | 162 |

LISTE DES FIGURES

| | | |
|---------------|--|----|
| Figure 1.1 : | Représentation schématique des 16 HAP retenus par l'USEPA. | 21 |
| Figure 1.2 : | Coûts des différentes techniques de traitement des sols. | 38 |
| Figure 1.3 : | Mécanismes de dégradation des HAP par les micro-organismes (bactérie, moisissure). | 41 |
| Figure 1.4 : | Sites primaires d'attaque enzymatique dans l'oxydation microbienne des HAP. | 42 |
| Figure 1.5 : | Processus biotiques et abiotiques associés au devenir du naphthalène dans l'environnement. | 44 |
| Figure 1.6 : | Schéma de principe d'humification du phénanthrène avec formation des liaisons éther, ester et C-C. | 46 |
| Figure 1.7 : | Schéma de fonctionnement d'un test enzymatique par compétition. | 58 |
| Figure 2.1 : | Schéma énergétique des transitions électroniques. | 67 |
| Figure 2.2 : | Spectres UV du benzène dans l'eau (concentration de 400 mg.L ⁻¹). | 68 |
| Figure 2.3 : | Spectres UV des HAP à 2 et 3 cycles dans l'acétonitrile. | 69 |
| Figure 2.4 : | Spectres UV des HAP à 4 cycles dans l'acétonitrile. | 70 |
| Figure 2.5 : | Spectres UV des HAP à 5 cycles dans l'acétonitrile. | 70 |
| Figure 2.6 : | Spectres UV des HAP à 6 cycles dans l'acétonitrile. | 71 |
| Figure 2.7 : | Domaines d'absorption des HAP dans l'acétonitrile. | 71 |
| Figure 2.8 : | Effets bathochromes et hyperchromes à partir du noyau aromatique de base. | 73 |
| Figure 2.9 : | Effet bathochrome à partir du benzène. | 73 |
| Figure 2.10 : | Effet bathochrome à partir de l'anthracène. | 74 |
| Figure 2.11 : | Effet bathochrome à partir du naphthalène. | 74 |
| Figure 2.12 : | Effet bathochrome à partir du pyrène. | 75 |
| Figure 2.13 : | Spectres UV de HAP comportant un cycle à 5 atomes de carbone. | 75 |
| Figure 2.14 : | Schéma de préparation des sols avant analyse. | 80 |
| Figure 2.15 : | Comparaison efficacité extraction par sonication (1 heure) et par soxhlet (8 heures). | 83 |
| Figure 2.16 : | Influence du temps d'extraction par sonication. | 84 |

| | | |
|---------------|---|-----|
| Figure 2.17 : | Efficacité d'un cycle de sonication. | 85 |
| Figure 2.18 : | Efficacité de l'extraction pour les HAP individuels. | 85 |
| Figure 2.19 : | Exemples de spectres d'extraits de sol contaminés par des HAP. | 87 |
| Figure 2.20 : | Constitution des bases de référence. | 88 |
| Figure 2.21 : | Procédure de déconvolution. | 89 |
| | | |
| Figure 3.1 : | Profil de concentration par famille de HAP pour les sols pollués des sites A, B et C. | 96 |
| Figure 3.2 : | Profil de concentration par famille de HAP (sols traités biologiquement). | 97 |
| Figure 3.3 : | Spectres UV des extraits organiques des sols du site A avec par ordre décroissant d'absorbance à 250 nm: AT, A3S, A2S, A2P, A3P, A1S et A1P. | 98 |
| Figure 3.4 : | Spectres UV des extraits organiques des sols des sites B et C. | 98 |
| Figure 3.5 : | Profil de concentrations par famille de HAP pour les 30 sols pollués du site D. | 100 |
| Figure 3.6 : | Allures types des spectres UV du site D. | 101 |
| Figure 3.7 : | HAP individuels marqueurs de la pollution globale. | 102 |
| Figure 3.8 : | Droite de régression entre la concentration en HAP totaux (mesurée par HPLC) et l'absorbance UV à 254 nm. | 103 |
| Figure 3.9 : | Droite de régression entre la concentration en HAP totaux mesurée par HPLC et la concentration en HAP totaux obtenue par déconvolution spectrale. | 105 |
| Figure 3.10 : | Schéma des pilotes de traitement de laboratoire. | 108 |
| Figure 3.11 : | Suivi UV du traitement du sol AT. | 109 |
| Figure 3.12 : | Suivi UV du traitement du sol A3P. | 110 |
| Figure 3.13 : | Suivi du traitement par l'indice HAP UV à 254 nm. | 110 |
| Figure 3.14 : | Suivi UV du traitement du sol D16. | 111 |
| Figure 3.15 : | Suivi UV du traitement du sol D18. | 112 |
| Figure 3.16 : | Suivi UV du traitement du sol D21. | 112 |
| Figure 3.17 : | Corrélation entre la teneur globale en HAP (HPLC) et l'indice UV HAP. | 113 |

| | | |
|---------------|---|-----|
| Figure 3.18 : | Corrélation rapport (A_{254nm}/A_{288nm}) - proportion HAP 3 cycles. | 115 |
| Figure 3.19 : | Evolution de l'indice de maturité (A_{254nm}/A_{288nm}) au cours du traitement biologique des sols AT et A3P. | 116 |
| Figure 3.20 : | Evolution de l'indice de maturité (A_{254nm}/A_{288nm}) au cours du traitement biologique des sols D16, D18 et D21. | 117 |
| Figure 3.21 : | Evolution au cours du temps de la consommation d'oxygène. | 118 |
| Figure 3.22 : | Suivi des essais de respirométrie par spectrophotométrie UV. | 119 |
| Figure 3.23 : | Adaptation de la méthodologie aux conditions de terrain. | 121 |
| Figure 3.24 : | Schéma de prétraitement des échantillons de sol sur le terrain. | 122 |
| Figure 3.25 : | Comparaison de l'efficacité du tamisage - extraction. | 122 |
| Figure 3.26 : | Corrélation obtenue pour la granulométrie retenue (0,5 mm). | 123 |
| Figure 3.27 : | Comparaison entre les indices de maturité obtenus après extraction manuelle et sonication. | 124 |
| Figure 3.28 : | Droite d'étalonnage à 251 nm. | 125 |
| Figure 3.29 : | Comparaison des indices de maturité selon l'appareil de mesure. | 125 |
| Figure 3.30 : | Photographie du kit de caractérisation rapide des HAP dans les sols pollués. | 126 |

LISTE DES TABLEAUX

| | | |
|----------------|--|----|
| Tableau 1.1 : | Caractéristiques physico-chimiques des 16 HAP. | 23 |
| Tableau 1.2 : | Activités industrielles associées à la production et à l'utilisation de matériaux contenant des HAP. | 25 |
| Tableau 1.3 : | Exemples de composition de sols industriels pollués par des HAP. | 27 |
| Tableau 1.4 : | Données toxicologiques sur les 16 HAP. | 28 |
| Tableau 1.5 : | Pouvoir cancérogène des HAP. | 29 |
| Tableau 1.6 : | Inventaire des sites pollués en France. | 33 |
| Tableau 1.7 : | Valeurs hollandaises critères de dépollution des sols. | 34 |
| Tableau 1.8 : | Procédés généraux de traitement des sols pollués. | 35 |
| Tableau 1.9 : | Comparaison des différentes techniques de traitement des sols pollués par des HAP. | 37 |
| Tableau 1.10 : | Temps de demi-vie des HAP. | 43 |
| Tableau 1.11 : | Exemples de protocoles d'analyse de sols pollués par des HAP. | 47 |
| Tableau 1.12 : | Comparaison des différentes techniques d'extraction des HAP dans les sols. | 50 |
| Tableau 1.13 : | Norme NF ISO 13877 d'analyse des HAP dans les sols. | 46 |
| Tableau 1.14 : | Méthodes d'extraction des sols pollués par des HAP proposées par l'USEPA. | 51 |
| Tableau 1.15 : | HAP choisis comme antigènes pour les kits immunoenzymatiques. | 57 |
| Tableau 1.16 : | Composés pouvant être détectés avec les capteurs biologiques. | 59 |
| Tableau 1.17 : | Comparaison des différentes méthodes d'analyse des hydrocarbures (HAP) sur le terrain. | 61 |
| | | |
| Tableau 2.1 : | Caractéristiques des principaux pics d'absorption des HAP. | 72 |
| Tableau 2.2 : | Evolution des méthodes d'exploitation des spectres UV. | 77 |
| Tableau 2.3 : | Caractéristiques des sols testés. | 82 |
| Tableau 2.4 : | Résultats des essais de reproductibilité de la sonication. | 86 |

| | | |
|----------------|--|-----|
| Tableau 3.1 : | Observations concernant les 30 échantillons du site D. | 94 |
| Tableau 3.2 : | Récapitulatif des échantillons de sol. | 95 |
| Tableau 3.3 : | Concentrations en HAP des sols des sites A, B et C (mesurées par HPLC). | 96 |
| Tableau 3.4 : | Concentrations en HAP des sols du site D (mesurées par HPLC). | 99 |
| Tableau 3.5 : | Essais de corrélation HAP individuels / HAP totaux. | 102 |
| Tableau 3.6 : | Approche monolongueur d'onde (254, 275 et 288 nm). | 104 |
| Tableau 3.7 : | Résultats de la déconvolution spectrale. | 105 |
| Tableau 3.8 : | Choix des échantillons de sols pour les essais de traitement biologique. | 107 |
| Tableau 3.9 : | Conditions opératoires des unités de traitement. | 108 |
| Tableau 3.10 : | Performances du traitement des sols du site D. | 113 |
| Tableau 3.11 : | Rapport d'absorbance A_{254nm}/A_{288nm} pour les sols des sites A, B et C. | 114 |
| Tableau 3.12 : | Rapport d'absorbance A_{254nm}/A_{288nm} pour les sols du site D. | 115 |
| Tableau 3.13 : | Evolution de l'indice de maturité (A_{254nm}/A_{288nm}) pour le traitement des sols. | 117 |
| Tableau 3.14 : | Résultats des essais de respirométrie pour les sols du site D. | 119 |

NOMENCLATURE

ACE : acénaphène

ACY : acénaphthylène

ADEME : agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie

AFNOR : agence française de normalisation

ANT : anthracène

ASE : technique d'extraction par solvant accélérée (Accelerated Solvant Extraction)

BaA : benzo[a]anthracène

BaP : benzo[a]pyrène

BbF : benzo[b]fluoranthène

BENZ : benzène

BkF : benzo[k]fluoranthène

BTEX : famille des composés : benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes (ortho, para)

c : vitesse de la lumière

CCl₄ : tétrachlorure de carbone

CH₂Cl₂ : dichlorométhane

CH₃CN : acétonitrile

COSV : composés organiques semi volatils

COT : carbone organique total

COV : composés organiques volatils

CRY : chrysène

DBO : demande biochimique en oxygène

dBA : dibenzo[a,h]anthracène

DCO : demande chimique en oxygène

DRIRE : Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement

e : erreur de restitution

E : énergie

E_t : erreur quadratique

FEN : phénanthrène

FID : détection à ionisation de flamme (Flamme Ionisation Detection)

FLA : fluoranthène

FLE : fluorène

GC : chromatographie gazeuse
 GdF : Gaz de France
 h : constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s)
 H_C : constante de Henry
 HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques
 HC : hydrocarbures
 HPLC : chromatographie liquide à haute performance (High Performance Liquid Chromatography)
 IARC : centre de recherche international contre le cancer (International Agency for Research on Cancer)
 IFP : Institut Français du Pétrole
 IR : infrarouge
 ISO : norme internationale
 K_{OW} : coefficient de partage octanol / eau
 NAF : naphthalène
 NF : norme française
 NO_x : oxydes d'azote
 MS : spectrométrie de masse
 PCB : polychlorobiphényles
 PCP : pentachlorophénol
 PCT : polychloroterphényles
 PYR : pyrène
 SFE : technique d'extraction par fluide super critique (Supercritical Fluid Extraction)
 t_{1/2} : temps de demi - vie d'un composé
 USEPA : agence américaine de protection de l'environnement (Environment Protection Agency)
 UV : ultraviolet
 V_P : pression de vapeur saturante

 α : coefficient de contribution
 ε : absorptivité (L.mol.cm⁻¹)
 λ : longueur d'onde (nm)
 ν : nombre d'onde (cm⁻¹)

INTRODUCTION

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) appartiennent à une famille de composés considérés comme des polluants prioritaires. Une cinquantaine de produits est répertoriée mais seulement seize d'entre eux ont été retenus par l'USEPA pour leurs propriétés toxiques et leur potentiel cancérigène. Les HAP sont également des composés hydrophobes et leur persistance dans les écosystèmes est due principalement à leur faible solubilité aqueuse et à leur caractère lipophile prononcé.

La conjonction de ces trois paramètres, hydrophobie, persistance et génotoxicité font des HAP des composés recherchés d'une façon systématique dans l'environnement. D'une manière générale, les HAP sont produits lors de processus de combustion qui peuvent être d'origine naturelle (feux de forêts...) ou anthropique (combustion dans les automobiles, procédés industriels...). De ce fait, il a été observé que ces substances sont largement réparties dans les sédiments, l'eau, l'air, les plantes et les animaux.

Leur présence dans les sols est généralement associée aux activités de production de gaz (cokeries, anciennes usines à gaz), de raffinage du pétrole ou de traitement du bois. La réhabilitation des sites contaminés débute par un audit environnemental qui requiert un grand nombre d'analyses du fait de l'hétérogénéité de la distribution des polluants dans les sols. Les méthodes analytiques disponibles au laboratoire, basées sur des techniques chromatographiques, nécessitent une technicité certaine. Elles impliquent également un coût et un délai d'obtention des résultats importants, incompatibles avec un programme de mesures intensif. De plus, elles sont, dans la majorité des cas, inadaptées aux conditions de terrain.

Dans ce contexte, il apparaît nécessaire de disposer d'un outil de terrain associant facilité de mise en œuvre, rapidité de mesure, robustesse et fiabilité. Les recherches menées au cours de cette thèse se sont placées dans cette optique et ont eu pour objectif le développement de procédures simples d'estimation des HAP conduisant, si possible, à la réalisation d'un kit de caractérisation rapide de sols contaminés par des HAP.

Dans une première partie, une revue bibliographique présente certains aspects de la problématique des sols contaminés par des HAP. A la suite du rappel des propriétés physico-chimiques des HAP, un état des lieux de la gestion des sols concernés par ce type de polluants est réalisé. Il se poursuit par une présentation des méthodes d'analyse des HAP dans les sols, disponibles au laboratoire et sur le terrain.

La présentation de la méthodologie développée au laboratoire pour réaliser la caractérisation des sols pollués par des HAP fait l'objet de la deuxième partie. En préambule, une étude de l'absorption des HAP dans le domaine UV-Visible est proposée. Puis, les différentes étapes de la procédure expérimentale (prétraitement, extraction et analyse par spectrophotométrie UV) sont détaillées. A l'issue de cette partie, la démarche analytique mise en œuvre au cours de ce travail sera dégagée.

Le dernier chapitre expose les applications à la caractérisation de sols réellement pollués et au suivi du traitement biologique en colonne de quelques échantillons. Les résultats obtenus par spectrophotométrie UV sont plus particulièrement présentés. Différentes méthodes d'exploitation des spectres UV (corrélation à une ou plusieurs longueurs d'onde, déconvolution spectrale) ont été mises en œuvre et ont conduit à la définition d'outils simples pour le diagnostic de sols pollués par des HAP. Enfin, l'adaptation au terrain de la méthodologie de laboratoire et le développement d'un kit de caractérisation rapide de la pollution d'un sol par des HAP sont exposés.

CHAPITRE I

CHAPTER 1

CHAPITRE 1- CONTEXTE ET OBJECTIFS DE L'ETUDE

1.1- PROBLEMATIQUE DES SOLS POLLUES PAR DES HAP

1.1.1- Les HAP : polluants prioritaires

Avant de commencer toute étude de dépollution d'un site, il est nécessaire de connaître les contaminants impliqués et leurs principales caractéristiques. En effet, le comportement d'un polluant dans un sol dépend à la fois de ses propriétés physico-chimiques et de celles du sol. Parmi les polluants majeurs, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) constituent une famille de composés prioritaires.

1.1.1.1- Nature chimique

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des substances organiques neutres, non polaires et constituées de plusieurs cycles benzéniques arrangés de façon linéaire, angulaire ou en amas. On distingue les HAP alternants formés exclusivement de cycles benzéniques et les HAP non alternants composés d'au moins un cycle à 4 carbones ou plus [Julg A., 1995; Metzger J., 1995; Harvey R. G., 1997].

Par définition, ils sont composés de carbone et d'hydrogène bien que l'oxygène, le soufre et l'azote peuvent se substituer au carbone dans le cycle benzénique pour former des substances aromatiques hétérocycliques, communément regroupées avec les HAP.

Seize HAP ont été retenus par l'agence américaine de protection de l'environnement (USEPA) en 1978 comme étant des polluants prioritaires (figure 1.1). Ces produits appartiennent à une liste de 129 composés choisis pour leur toxicité, leur quantité produite industriellement et la

fréquence de leur présence dans les eaux usées industrielles [Keith L. H. *et al*, 1979; Bouchez M. *et al*, 1996].

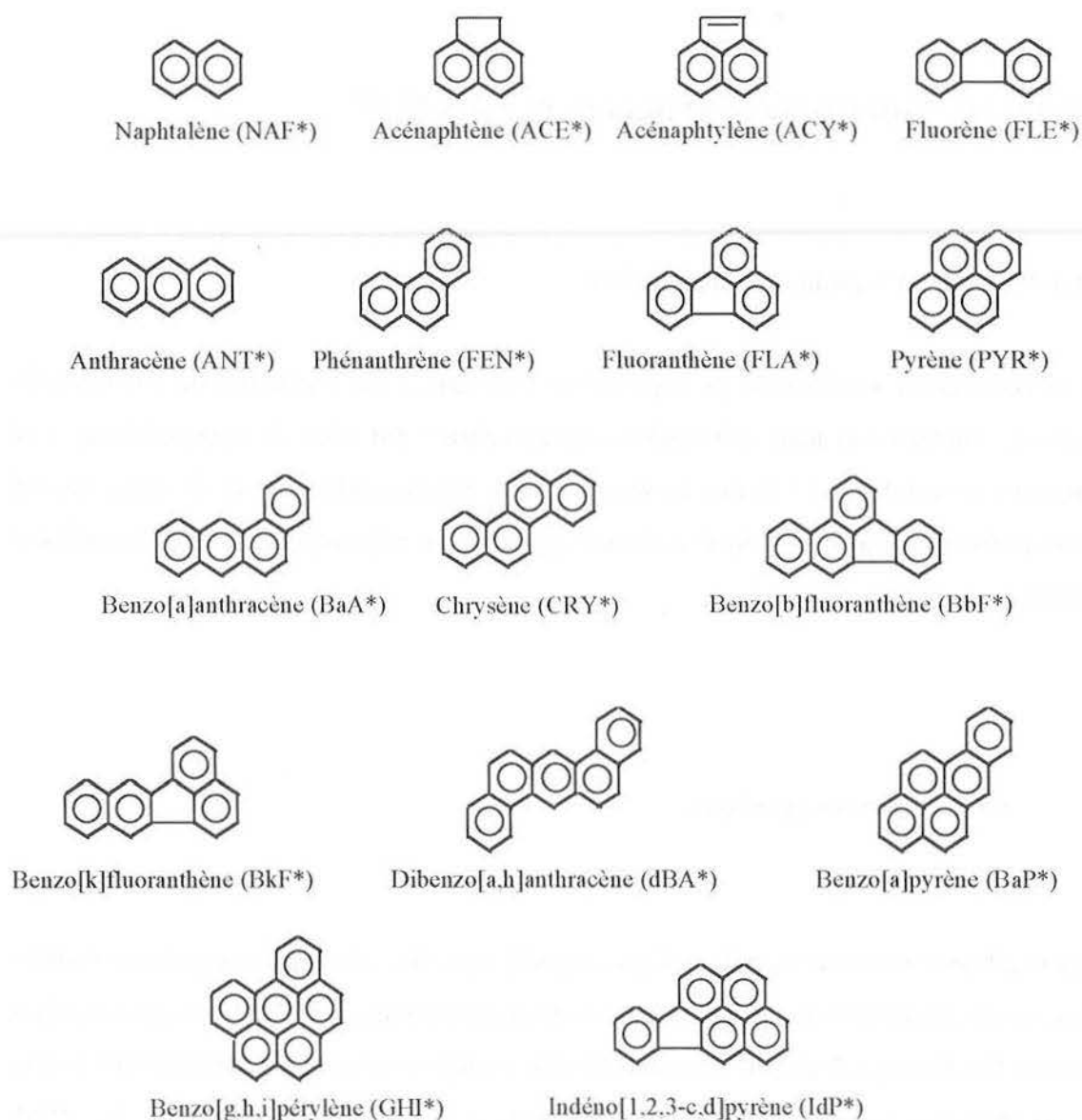


Figure 1.1 : Représentation schématique des 16 HAP retenus par l'USEPA
(* abréviation des composés).

Il est courant de distinguer les HAP en fonction de leur masse moléculaire : les « HAP légers » étant constitués des composés à 2-3 cycles et les « HAP lourds » correspondant aux composés de 4 cycles et plus [Bouchez M. *et al*, 1996].

La structure électronique des hydrocarbures benzénoïdes se distingue par une délocalisation des électrons π sur l'ensemble du cycle. Cette conjugaison cyclique est à l'origine des propriétés communes de ces molécules comme le caractère aromatique des composés ou les propriétés optiques (absorption UV et fluorescence) [Julg A., 1995 ; Metzger J., 1995]. Sur le plan énergétique, la conjugaison cyclique se manifeste par une stabilité remarquable du système aromatique.

Blumer propose un classement des HAP par ordre de stabilité croissante selon l'arrangement des cycles [Blumer M., 1976] :

- l'arrangement linéaire étant le plus instable (anthracène),
- puis l'arrangement en amas (pyrène, benzo[a]pyrène),
- enfin l'arrangement angulaire étant la configuration la plus stable (chrysène, phénanthrène).

Ce classement explique la différence de persistance de certains composés dans l'environnement.

1.1.1.2- Propriétés physico-chimiques

Les principales propriétés physico-chimiques des HAP sont rassemblées dans le tableau 1.1. Elles varient beaucoup suivant les composés. En particulier, la solubilité et la volatilité diminuent avec le nombre de cycles.

Les HAP ont une solubilité dans l'eau très faible du fait de leur masse moléculaire importante et de leur caractère apolaire. Leur solubilisation peut cependant être favorisée par l'intermédiaire de détergents ou d'autres composés organiques tels que des solvants (l'acétone, le benzène, l'éthanol) ou des produits pétroliers [Andelman J. B. *et al*, 1970; Gennadiev A. N. *et al*, 1997]. Ceci peut expliquer le passage des HAP dans l'environnement et en particulier dans l'eau en présence de cosolvants.

| Nombre de cycles | Nom | Masse moléculaire (g.mole ⁻¹) | Point d'ébullition (°C) | Point de fusion (°C) | Solubilité dans l'eau à 25°C (mg.L ⁻¹)* | V _p à 20°C (Pa)** | H _c à 25°C (atm.m ³ .mole ⁻¹)* | log K _{ow} * |
|------------------|-------------------------|---|-------------------------|----------------------|---|------------------------------|--|-----------------------|
| 2 | Naphtalène | 128,17 | 218 | 80,5 | 34,4 | 7 | 4,60.10 ⁻⁴ | 3,37 |
| 3 | Acénaphtylène | 152,20 | 265-275 | 92-3 | 3,92 | 3,87 | 1,48.10 ⁻³ | 3,70 |
| | Acénaphène | 154,21 | 279 | 96,2 | 3,42 | 2,67 | 9,20.10 ⁻⁴ | 4,00 |
| | Fluorène | 166,22 | 293-5 | 116-7 | 1,69 | 1,73 | 6,42.10 ⁻⁵ | 4,20 |
| | Phénanthrène | 178,23 | 340 | 216 | 1,00 | 0,091 | 1,59.10 ⁻⁴ | 4,46 |
| | Anthracène | 178,23 | 340 | 101 | 0,045 | 0,026 | 1,20.10 ⁻³ | 4,45 |
| 4 | Fluoranthène | 202,26 | 375 | 107-110 | 0,206 | 8.10 ⁻⁴ | 6,46.10 ⁻⁶ | 4,90 |
| | Pyrène | 202,26 | 393 | 156 | 0,132 | 9,13.10 ⁻⁵ | 5,04.10 ⁻⁶ | 4,88 |
| | Benzo[a]anthracène | 228,29 | 435 | 162 | 5,7.10 ⁻³ | 6,67.10 ⁻⁷ | 1,16.10 ⁻⁶ | 5,60 |
| | Chrysène | 228,29 | 448 | 255-6 | 1,8.10 ⁻³ | 8,4.10 ⁻⁵ | 1,50.10 ⁻⁶ | 5,61 |
| 5 | Benzo[b]fluoranthène | 252,32 | - | 168 | 0,14 | 6,67.10 ⁻⁵ | 1,19.10 ⁻⁵ | 6,06 |
| | Benzo[k]fluoranthène | 252,32 | - | 166 | 4,30.10 ⁻³ | 1,28.10 ⁻⁸ | - | 6,06 |
| | Benzo[a]pyrène | 252,32 | 475 | 176,5-7,5 | 1,20.10 ⁻³ | 6,67.10 ⁻⁷ | 1,55.10 ⁻⁶ | 6,06 |
| | Dibenzo[a,h]anthracène | 278,35 | - | 269-270 | 5,0.10 ⁻⁴ | 1,33.10 ⁻⁸ | 7,33.10 ⁻⁸ | 6,80 |
| 6 | Benzo[g,h,i]pérylène | 276,34 | - | 277-9 | 7,0.10 ⁻⁴ | - | 5,30.10 ⁻⁸ | 6,51 |
| | Indéno[1,2,3-c,d]pyrène | 276,34 | 536 | 160-3 | 5,30.10 ⁻⁴ | 1,33.10 ⁻⁸ | 6,86.10 ⁻⁸ | 6,50 |

Tableau 1.1 : Caractéristiques physico-chimiques des 16 HAP [d'après Lide D. R., 1992; * Thomas A. et al, 1994 ; ** Barbé P., 1997].

La volatilité est déterminée par la constante de Henry (H_C) et la pression de vapeur saturante (V_P). En théorie, la volatilisation est possible si H_C est supérieure à $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ atm.m}^3.\text{mole}^{-1}$ ou V_P est supérieure à 133 Pa : ce n'est le cas que pour les HAP ne comportant que deux à trois cycles [Goyer S. *et al*, 1995 (1) ; Barbé P., 1997].

Le caractère lipophile de ces substances, exprimé par leur coefficient de partage octanol/eau (K_{OW}), est relativement important ($\log K_{OW}$ de l'ordre de 4 à 7), ce qui explique un taux d'adsorption élevé dans le sol et une capacité de bioaccumulation [Connell D. W., 1997].

Ces propriétés physico-chimiques informent sur le comportement potentiel des HAP dans un sol. Avec des solubilité et volatilité faibles et une tendance à s'adsorber sur la matrice organique du sol, les HAP sont donc considérés comme des contaminants très peu mobiles dans les sols.

1.1.1.3- Origines des HAP

Les HAP sont formés lors de la combustion incomplète ou de la pyrolyse de matières organiques. Ces composés sont produits lors de combustions naturelles comme les incendies de forêt, les feux de brousse ou les éruptions volcaniques. Des études ont montré leur présence dans le milieu interstellaire et dans certaines plantes et bactéries. Les processus de diagenèse et de catagenèse, à l'origine de la formation des pétroles, produisent également des mélanges de HAP [Suess S. J., 1979 ; Baek S. O. *et al*, 1991 ; Harvey R. G., 1997].

Cependant, la source prédominante de ce type d'hydrocarbures dans l'environnement est essentiellement anthropique [Baek S. O. *et al*, 1991]. De tels hydrocarbures se rencontrent dans les suies de toutes origines, les gaz d'échappement des moteurs à explosion et la fumée de cigarette. Le tableau 1.2 rassemble les principales activités industrielles associées à la production et à l'utilisation de matériaux contenant des HAP.

*Tableau 1.2- Activités industrielles associées à la production et à l'utilisation de matériaux contenant des HAP [d'après Wilson S. C. *et al*, 1993].*

| |
|--|
| Gazéification/liquéfaction de combustibles fossiles |
| Génération électrique ou thermique par utilisation de combustibles fossiles |
| Production de coke |
| Cracking catalytique |
| Production et utilisation de noir de carbone, asphalte, brai, goudron de houille |
| Raffinage/distillation de pétrole brut et de ses dérivés |
| Procédés de traitement du bois |
| Fabrication de produits de préservation du bois (créosote, huile d'anthracène) |
| Traitement, transport, stockage, utilisation de combustible/pétrole |
| Production d'aluminium, de fonte et d'acier |
| Décharges |
| Incinération (pneus, déchets, charbon etc.) |

Les émissions de HAP dans l'atmosphère proviennent notamment de la production d'aluminium, de l'industrie métallurgique (fonte et acier) et des activités associées à la production et à l'utilisation de bitumes naturels ou artificiels (schistes bitumeux, asphaltes) et de noir de carbone (industrie du caoutchouc et pneumatique) [Baek S. O. *et al*, 1991 ; Wilson S. C. *et al*, 1993 ; IARC, 1999].

Etant donné les nombreuses sources potentielles de production des HAP, la présence de HAP dans différentes matrices environnementales a été démontrée : sols, aérosols, sédiments, eaux, animaux et plantes [Blumer M., 1976; Suess S. J., 1979]. Garrigues Ph. *et al* présentent les résultats d'une campagne d'analyse de l'écosystème marin en Méditerranée :

- les zones les plus proches de centres urbains industrialisés sont les plus polluées en HAP (jusqu'à 5 ng.g⁻¹ en HAP pour les sédiments et 30 ng.L⁻¹ pour les eaux de mer),
- les répartitions en HAP dans les sédiments démontrent l'origine anthropique de la pollution (pétrogénique et pyrolytique) [Garrigues Ph. *et al*, 1993].

Des géochimistes ont essayé également de distinguer les sources de contamination en HAP d'après les profils et les structures des HAP dans les sols et les sédiments [Lichtfouse E. *et al*, 1997]. Des critères de caractérisation de l'origine des HAP ont été définis en utilisant des rapports de concentration entre certains composés et leurs parents alkylés [Bouchez M. *et al*, 1996 ; Parlanti E., 1990 ; Garrigues Ph. *et al*, 1993 ; Lichtfouse E. *et al*, 1997].

Sols pollués par des HAP

La présence en grande quantité de HAP dans les sols concerne plus particulièrement les activités de raffinage du pétrole, l'industrie du charbon (usine à gaz, cokerie) et les activités de traitement du bois [Wilson S. C. *et al*, 1993]. En effet, ces hydrocarbures entrent dans la composition des huiles minérales, des extraits aromatiques et des paraffines tirées du pétrole, des goudrons de houille et de leurs dérivés, de certains bitumes, du noir de carbone et de la créosote.

L'histoire industrielle de la France a légué un grand nombre de sites pollués par les activités associées à l'industrie du charbon. Au début du siècle, la distillation de la houille fournissait le gaz nécessaire pour l'éclairage public et le chauffage industriel et domestique. Le principe de base de fabrication du gaz manufacturé était la pyrogénéation du charbon c'est-à-dire un chauffage de la houille à environ 1000°C en vase clos. Le gaz ainsi produit subissait plusieurs étapes de purification avant d'être stocké puis envoyé dans le réseau de distribution. Plusieurs sous-produits résultaient de l'ensemble de ces opérations : coke, goudrons de houille, eaux ammoniacales et matières épurantes usagées [Bedhome R., 1995]. Ces déchets étaient récupérés et valorisés sur le site pour améliorer la rentabilité de l'usine.

La distillation des goudrons permettait d'obtenir des goudrons routiers, des brais et des huiles brutes. Ces huiles étaient à leur tour fractionnées pour fabriquer des produits tels que l'anthracène, le naphthalène, les phénols et la créosote. La créosote était ensuite utilisée pour le traitement et la préservation du bois (poteaux téléphoniques, traverses et barrières ferroviaires).

Le gaz, issu de la pyrogénéation du charbon, était produit par des usines à gaz. La tendance était de construire une voire plusieurs usines par agglomération. Après la Seconde Guerre

Mondiale, la production était assurée par les cokeries. Depuis la découverte et l'extraction du gaz naturel, les usines à gaz et les cokeries ont été mises hors service. Les cokeries métallurgiques et minières ont subsisté pour fournir le coke nécessaire au traitement du minerai de fer [Bedhome R., 1995]. A la fermeture de ces installations, on a souvent démoli les bâtiments et les ateliers; les gravats même pollués ont alors servi de remblais [Costes J. M. *et al*, 1997].

Ainsi, la pollution des sols par les HAP est caractéristique des anciens sites de fabrication de gaz, de distillation de goudrons et de traitement et de préservation du bois. Les teneurs en HAP retrouvées dans les sols de ces anciens sites industriels sont souvent importantes (tableau 1.3). L'ordre de grandeur de ces concentrations varie de la centaine de milligrammes à plusieurs grammes par kilogramme de sol.

| HAP (mg.kg ⁻¹ sol sec) | Traitement du bois (créosote) | | Distillation de goudrons | Usine à gaz | |
|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| Référence | [Brilis G. <i>et al</i> , 1990] | [Zemanek M. <i>et al</i> , 1997] | [Weisenfels W. <i>et al</i> , 1992] | [Cutright T. <i>et al</i> , 1995] | [Blankerhorm I. <i>et al</i> , 1992] |
| Naphtalène | 12,8-1621 | 2,5-24,1 | 16,7 | 11120 | 0,07-0,36 |
| Acénaphthylène | 0-18,3 | 0,2-8,2 | 0 | 1010 | 0,1-0,17 |
| Acénaphthène | 39,1-554,3 | 0,7-644,5 | 0 | 3990 | 0,15-0,33 |
| Fluorène | 39,6-707,5 | 0,4-344,6 | 5,2 | - | 0,44-0,79 |
| Phénanthrène | 145,5-1945 | 7,7-393,7 | 62,7 | 250 | 2,53-6,68 |
| Anthracène | 113,3-1126 | 2,3-735,9 | 22,4 | 50 | 0,9-1,74 |
| Fluoranthène | 96-980 | 59,6-1363,7 | 160 | 700 | 4,42-9,48 |
| Pyrène | 72-802,3 | 55,4-1088,1 | 123 | 490 | 3,28-4,72 |
| Benzo[a]anthracène | 72,4-206,2 | 10,9-176,5 | 95,7 | 690 | 2,4-4,19 |
| Chrysène | 30,7-297,7 | 28,6-251 | 58,1 | 520 | 2,71-4,37 |
| Benzo[b]fluoranthène | 10,3-92,5 | 29,6-112,7 | 86,1 | 870 | 2,83-3,7 |
| Benzo[k]fluoranthène | 10,3-92,5 | 14,8-112,7 | 48,5 | 160 | 1,68-1,92 |
| Benzo[a]pyrène | 0-51,6 | 8,7-96 | 98,3 | 220 | 2,64-3,3 |
| Dibenzo[a,h]anthracène | 0-14,3 | 2,8-6,6 | 26,2 | 310 | 0,82-1,04 |
| Benzo[g,h,i]pérylène | 0-31,1 | 12,7-41 | 66,1 | 890 | 1,61-1,95 |
| Indéno[1,2,3-c,d]pyrène | 0-36,1 | 8-38,3 | 94,1 | 40 | 2,23-2,48 |
| HAP totaux | 641,9-8576,5 | 244,9-5437,6 | 963,1 | 21310 | 32,78-53,22 |

Tableau 1.3 : Exemples de composition de sols industriels pollués par des HAP.

1.1.1.4- Données toxicologiques

Les HAP sont considérés comme des produits présentant un risque sanitaire. Le tableau 1.4 rassemble les données toxicologiques de quelques uns de ces produits.

| Nom | Toxique | Mutagène | Tumorigène | Cancérigène |
|-------------------------|---------|----------|------------|-------------|
| Naphtalène | × | × | × | |
| Acénaphthylène | | × | | |
| Phénanthrène | × | × | × | |
| Anthracène | | × | × | |
| Fluoranthène | × | × | × | |
| Pyrène | × | × | × | |
| Chrysène | | × | × | × |
| Benzo[b]fluoranthène | | × | × | × |
| Benzo[k]fluoranthène | | × | × | |
| Benzo[a]pyrène | × | × | × | × |
| Dibenzo[a,h]anthracène | × | | × | × |
| Benzo[g,h,i]pérylène | | | × | |
| Indéno[1,2,3-c,d]pyrène | | × | × | × |

Tableau 1.4 : Données toxicologiques sur les 16 HAP [d'après SAX N. I., 1979].

Les molécules de faible poids moléculaire présentent des caractéristiques de toxicité aiguë tandis que les molécules de poids moléculaires élevés montrent des effets cancérigènes et de bioaccumulation [Goyer S. *et al*, 1995 (1)]. Des effets de synergie peuvent apparaître [Hermann M., 1981].

Des études en laboratoire ont mis en évidence que certains HAP sont immunotoxiques car l'exposition à ces produits aboutit à la suppression des composants du système immunitaire [White K. L., 1986]. Plusieurs études toxicologiques ont également révélé que certains HAP sont à l'origine de tumeurs par suite d'exposition prolongée. Des études de médecine du travail ont montré que l'exposition au goudron de houille et aux produits de la combustion du charbon est proportionnelle à l'apparition des cancers du poumon, larynx, peau, scrotum et

vessie chez les travailleurs des usines à gaz et cokeries et chez les ramoneurs [Munford J. L. *et al*, 1987 ; IARC, 1999; Lauwerys R. R., 1992].

L'IARC (centre international de recherche contre le cancer) a réalisé des monographies sur l'étude de la cancérogénécité de 833 agents (produits chimiques, groupes de produits chimiques, mélanges complexes, expositions professionnelles, comportements culturels, agents biologiques ou physiques) dont 42 HAP [IARC, 1999]. Le tableau 1.5 propose une synthèse de ces monographies pour les 16 HAP listés par l'USEPA et leurs sources anthropiques.

| | Agents ou groupes | Mélanges | Expositions |
|--|--|--|---|
| Groupe 1 : Cancérigène | | goudrons et brais de houille, fumée et produits du tabac, huiles de schiste, suies | production d'aluminium, gazéification du charbon, production de coke, sidérurgie (fonte et acier) |
| Groupe 2A : Probablement cancérigènes | benzo[a]anthracène, benzo[a]pyrène, dibenzo[a,h]anthracène | créosote, gaz d'échappement des véhicules diesel | raffinage du pétrole |
| Groupe 2B : Peut-être cancérigènes | benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, noir de carbone, indéno[1,2,3-c,d]pyrène | bitumes, gaz d'échappement des véhicules essence | |
| Groupe 3 : Inclassables quant à leur cancérogénécité | anthracène, benzo[g,h,i]pérylène, chrysène, fluoranthène, fluorène, phénanthrène, pyrène | pétrole, huiles minérales, gasoil, mazout | |

Avec :

Groupe 1 : relation de cause à effet établie entre l'exposition à l'agent et le cancer chez l'homme et l'animal.

Groupe 2 A : indications limitées voire insuffisantes chez l'homme, suffisantes chez l'animal de laboratoire.

Groupe 2 B : indications limitées chez l'homme et insuffisantes chez l'animal ou insuffisantes chez l'homme et limitées chez l'animal.

Groupe 3 : insuffisantes chez l'homme et insuffisantes ou limitées chez l'animal.

Groupe 4 : indications concernant l'absence de cancérogénécité chez l'homme et l'animal (non représenté dans le tableau).

Tableau 1.5 : Pouvoir cancérigène des HAP [source : IARC, 1999].

Le benzo[a]pyrène est considéré comme le produit le plus dangereux; outre son caractère cancérigène, il est également tératogène [INRS, 1992 ; Sax N. I., 1979]. Il est souvent utilisé comme indicateur de la toxicité éventuelle de sols pollués. Un autre composé, le dibenzo[a,l]pyrène, est estimé comme le HAP le plus cancérigène jamais testé [Cavalieri E. L. *et al*, 1994].

Les hydrocarbures polycycliques doivent être activés dans l'organisme avant d'exercer leur activité cancérigène. Cette activation est due à une oxydation enzymatique par une monooxygénase, le cytochrome P-450, présente dans les tissus [Lauwerys R. R., 1992 ; Bouchez M. *et al*, 1996].

L'Organisation Mondiale de la Santé a choisi 6 HAP comme étant représentatifs de la toxicité de ces composés et significatifs de la présence plus large d'autres HAP dans les eaux : le fluoranthène, le benzo[b]fluoranthène, le benzo[k]fluoranthène, le benzo[a]pyrène, le benzo[g,h,i]pérylène et l'indéno[1,2,3-c,d]pyrène. La concentration admissible en ces 6 HAP ne doit pas dépasser $0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ avec une concentration maximale individuelle recommandée de $0,01 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour les 3 HAP cancérigènes (benzo[b]fluoranthène, benzo[a]pyrène, indéno[1,2,3-c,d]pyrène) [Andelman J. B. *et al*, 1970 ; AFNOR, norme NF T 90-115, 1988].

Conclusions

La pollution des sols par ces composés est un problème important car :

- les HAP sont toxiques (cancérigènes),
- les HAP sont omniprésents dans l'environnement : ils ont été produits en grande quantité dans des procédés tels que la fabrication de produits chimiques, le raffinage du pétrole, la métallurgie, etc.
- les HAP sont persistants.

1.1.2- Gestion des sols pollués par des HAP

1.1.2.1- Aspect réglementaire

En France, les sites et les sols pollués ne font pas l'objet d'une réglementation particulière. Le cadre réglementaire de réhabilitation des sites pollués résulte de deux législations, la loi n° 75-663 du 15 juillet 1975, relative à l'élimination des déchets et à la récupération des matériaux et la loi n° 76-663 du 19 juillet 1976, relative aux installations classées pour la protection de l'environnement. Ces lois ont été modifiées par la loi n° 92-646 du 13 juillet 1992, relative à l'élimination des déchets et aux installations classées pour la protection de l'environnement. Ces textes constituent avant tout un outil de prévention des pollutions (conditions de rejet, de stockage, d'élimination des déchets, etc.) [CIEPE, 1996]. La loi n° 93-3 du 3 janvier 1992 dite loi sur l'eau, concerne également la réglementation des sols pollués puisqu'elle instaure l'obligation de prévention de la pollution des eaux superficielles et souterraines. L'arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau et aux émissions de toute nature des installations classées fixe les limites (nature, fréquence) de leurs rejets. Au-delà des ces limites, les exploitants de site doivent mettre en place un programme de surveillance des émissions de toute sorte pour prévenir d'éventuelles contaminations des eaux superficielles et souterraines, de l'air et des sols. En cas de risque de pollution des sols, une surveillance des sols appropriée doit être mise en œuvre.

Certaines mesures s'adressent plus particulièrement aux sites pollués. Un industriel qui abandonne un site a l'obligation de notifier sa cessation d'activité et de restituer le terrain dans un état acceptable au regard de son affectation future [Meyer J. M., 1994 (a)]. La loi du 13 juillet 1992 stipule également qu'en cas de vente de terrain, le vendeur est tenu d'informer par écrit l'acheteur des dangers ou inconvénients importants qui résultent de l'exploitation [Meyer J. M., 1994 (a) ; CIEPE, 1996].

Lors de la création d'installations classées, des mesures notifient l'obligation de constituer des garanties financières pour couvrir les coûts de réhabilitation après fermeture de l'établissement. En effet, si un responsable de site n'est pas solvable (site orphelin), le financement des travaux est assuré par l'ADEME qui perçoit une taxe sur les déchets industriels spéciaux (DIS) [Meyer J. M., 1994 (b) ; CIEPE, 1996].

1.1.2.2- Démarche administrative

En 1993, la France commence une véritable politique de gestion des sites pollués (circulaire du 3 décembre 1993) [CIEPE, 1996]. Un site pollué est « un site dont le sol ou le sous-sol ou les eaux souterraines ont été pollués par d'anciens dépôts de déchets ou l'infiltration de substances polluantes, cette pollution étant susceptible de provoquer une nuisance ou un risque pérenne pour les personnes ou l'environnement » [définition du Ministère de l'Environnement].

Les trois axes d'action définis par la politique nationale en matière de sites et sols contaminés peuvent se résumer ainsi:

- recenser,
- sélectionner,
- traiter.

Une recherche systématique et organisée des sites industriels est lancée pour localiser les sites potentiellement concernés (sites en activité ou anciens) [CIEPE, 1996 ; BRGM, 1997]. Dès 1994, un inventaire national des sites pollués est publié tous les deux ans. Il est établi par les préfets avec le concours des DRIRE.

Une grille d'évaluation et de hiérarchisation des sites est appliquée pour sélectionner les cas prioritaires. Cette sélection est basée sur un diagnostic initial et une étude simplifiée des risques. Ces études permettent de classer les sites en trois groupes : « banalisables », à surveiller ou nécessitant des investigations approfondies (étude détaillée des risques).

La réhabilitation d'un site comprend le déroulement global de la dépollution (fixation d'objectifs, faisabilité et choix du traitement, réhabilitation, impact résiduel) [BRGM, 1997].

Inventaire des sites pollués en France

En novembre 1997, le troisième inventaire des sols pollués en France est rendu public [Présentation de l'inventaire 1996 des sites et sols pollués, Discours de Dominique Voynet, 6/11/1997]. De 1994 à 1996, le nombre de sites pollués est passé de 669 à 896 :

- 266 sont de nouveaux sites inventoriés,
- 86 sites ont fait l'objet d'un traitement,
- 176 sont en cours de traitement,
- 287 font l'objet d'un diagnostic approfondi.

Le tableau 1.6 présente les types de pollution associés à des sites recensés. Cet inventaire ne prend pas en compte les 467 sites d'anciennes usines à gaz gérés par GdF (Gaz de France) [Costes J. M. *et al*, 1997].

| Polluants | Nombre de sites |
|-------------------------------|-----------------|
| Hydrocarbures | 370 |
| Plomb | 152 |
| Hydrocarbures polyaromatiques | 147 |
| Zinc | 116 |
| Chrome | 114 |
| Solvants halogénés | 112 |
| Cyanure | 93 |
| Cuivre | 82 |
| Arsenic | 76 |
| Nickel | 59 |
| Solvants non halogénés | 55 |
| PCB, PCT | 53 |
| Cadmium | 50 |
| Mercur | 43 |
| Baryum | 21 |
| Pesticides | 21 |
| Cobalt | 9 |
| Molybdène | 4 |
| Sélénium | 3 |
| ENSEMBLE (*) | 895 |

(*) Un même site peut être concerné par plusieurs polluants.

Tableau 1. 6 : Inventaire des sites pollués en France [Source : Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, 1996].

Etude des sols (diagnostic initial)

Cette étude débute par une étude historique qui permet de dresser une carte détaillée des zones concernées par la pollution. Elle se poursuit par une recherche documentaire pour identifier les caractéristiques du site (nature géologique, ressources en eau...). La troisième étape consiste à réaliser quelques prélèvements et analyses pour compléter les informations recueillies. Les résultats de ce diagnostic initial sont utilisés pour l'étude simplifiée des risques [BRGM, 1997 ;

Costes J. M. *et al*, 1997]. Cette étude doit ainsi estimer les nuisances réelles ou potentielles présentées par le site vis-à-vis de l'homme, de la faune et de la flore.

Réhabilitation du site

Pour la définition des objectifs de dépollution, la France fait souvent appel au référentiel hollandais [Costes J. M. *et al*, 1997]. Le tableau 1.7 récapitule les valeurs guides de ce référentiel pour les sols et les eaux souterraines.

| HAP | Sol (mg.kg ⁻¹ sec) | | | Eau souterraine (µg.L ⁻¹) | | |
|----------------|----------------------------------|----|-----|--|-----|----|
| | A | B | C | A | B | C |
| naphtalène | 0,1 | 5 | 50 | 0,2 | 7 | 30 |
| anthracène | 0,1 | 10 | 100 | 0,1 | 2 | 10 |
| phénanthrène | 0,1 | 10 | 100 | 0,1 | 2 | 10 |
| fluoranthène | 0,1 | 10 | 100 | 0,02 | 1 | 5 |
| pyrène | 0,1 | 10 | 100 | 0,02 | 1 | 5 |
| benzo[a]pyrène | 0,05 | 1 | 10 | 0,01 | 0,2 | 1 |
| HAP totaux | 1 | 20 | 200 | 0,2 | 10 | 40 |

Avec :

A: valeur de référence dans un contexte de dépollution, correspond au bruit de fond ou aux limites de détection basées sur des données empiriques, niveau requis pour les points d'eau potable.

B: valeur indicative pour investigations supplémentaires, concentration élevée qui requiert des investigations supplémentaires quant à la cause et l'importance de la pollution.

C: valeur indicative de dépollution, représente une contamination inacceptable au delà de laquelle un risque pour l'écosystème ou la santé humaine peut être envisagé.

Tableau 1.7 : Valeurs hollandaises critères de dépollution des sols

[d'après Daffern J. *et al*, 1993].

1.1.3- Techniques de décontamination d'un sol

1.1.3.1- Présentation des techniques de traitement

Les techniques de traitement de sites et de sols pollués sont souvent complexes et coûteuses. Le traitement implique presque toujours la mise en œuvre simultanée ou successive de plusieurs procédés. On peut établir une classification de ces techniques selon le type de matrice et le but recherché, soit récupérer le polluant, soit le détruire (tableau 1.8).

| Matrice | Non destructif | | | | Destructif |
|------------------------------------|---------------------------------|----------------------|-----------------------------------|---|----------------------------|
| | Immobilisation | Lessivage | Volatilisation | Concentration | |
| Terre/ solides | Stabilisation Solidification | Lavage Extraction | Venting Stripping thermique | Vapeur in situ Stripping | Biologique Incineration |
| Eau | Charbon actif Précipitation | | Stripping à l'air | Echange d'ions | Biologique Chimique |
| Liquides concentrés /solides | Stabilisation Solidification | | | Distillation Stripping à la vapeur Evaporation | Chimique Incineration |
| Gaz | Charbon actif | Extraction | | Condensation Membrane Adsorption par solvant | Incineration |

Tableau 1.8 : Procédés généraux de traitement des sols pollués.

En ce qui concerne les sols pollués par des HAP, la réhabilitation peut faire appel à des méthodes physiques, physico-chimiques, thermiques, biologiques ou une combinaison de ces procédés.

Les traitements physiques des sols pollués par des HAP comprennent les techniques d'encapsulation et les techniques de solidification / stabilisation [Goyer S. *et al*, 1995 (2)].

L'encapsulation consiste à placer le sol dans des cellules à sécurité accrue; elle représente un procédé très passif. La stabilisation est une opération de mélange des sols avec des additifs et des liants (pouzzolanes, ciments, argiles, polymères). Elle empêche donc les contaminants de réagir avec le milieu environnant ou de s'y déplacer.

Des traitements physico-chimiques permettent également de réhabiliter des sites pollués par des HAP [Goyer S. *et al*, 1995 (2)]. Des techniques de lavage des sols à l'eau additionnée de détergents sont disponibles. Etant donné les faibles solubilités des HAP, ce procédé semble plus approprié pour les sols contaminés par les composés à deux ou trois cycles (HAP légers). Des techniques d'extraction avec des solvants organiques sont recommandées dans le cas de sols ou de sédiments fortement pollués. L'extraction par fluides supercritiques (dioxyde de carbone, propane, butane) permet d'éliminer efficacement les composés comme les PCB ou les HAP [Hamby D. M., 1996]. Le coût de cette technologie est généralement très élevé (de 100 000 à 1 000 000 \$ en 1990). Un traitement de la matrice extraite est nécessaire par la suite.

Des traitements chimiques par oxydation sont envisageables. Les oxydants utilisés sont l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène (réactif de Fenton) [Kawahara F. K. *et al*, 1995; Masten S. J. *et al*, 1997]. Ce type de procédé est très répandu dans le domaine du traitement de l'eau, par contre, au niveau des sols, peu d'études de cas ont été recensées [Goyer S. *et al*, 1995 (2)]. Des essais en laboratoire ont montré que l'irradiation UV pouvait être utilisée pour intensifier les processus d'oxydation des HAP dans des suspensions de sols [Hamby D. M., 1996].

Les traitements thermiques sont considérés comme une solution intégrale et définitive aux problèmes de contamination des sols. Plusieurs types de procédés existent : l'incinération, la désorption thermique ou la vitrification. Pour éliminer les HAP par incinération, des températures très élevées sont nécessaires (500 - 1000 °C). Les sols pollués sont traités dans des incinérateurs rotatifs, lits fluidisés ou infrarouge. Cette technique de dépollution produit des émissions gazeuses indésirables (NO_x) et des résidus solides (scories ou cendres). La vitrification convertit les sols en une masse inerte sous l'effet d'un courant électrique. Les fortes températures sont atteintes grâce à un système de plusieurs électrodes en graphite (températures de l'ordre de 1600 à 2000 °C). Les éléments métalliques sont piégés et les composés organiques sont détruits par pyrolyse. Cette technique de réhabilitation peut s'appliquer lorsque la contamination en HAP est associée à une présence de métaux lourds et de substances inorganiques [Goyer S. *et al*, 1995 (2)].

Le traitement biologique (ou bioremédiation) représente une voie majeure de dégradation des HAP ou d'autres contaminants dans l'environnement.

Le choix final du procédé retenu pour la réhabilitation d'un sol donné est dicté par la prise en compte de plusieurs facteurs : masse à traiter, efficacité du procédé, coût, etc. (tableau 1.9 et figure 1.2).

| | Capacité | Efficacité (□) | Type de sol | Limitations |
|--------------------------------|--|-------------------|---|---|
| Immobilisation | | | | durée validité |
| Vitrification | zones de traitement restreintes | > 99,9 % | | consommation d'énergie et coût de traitement importants |
| Lavage à l'eau / extraction | 10 - 40 tonnes / heure (700 000 tonnes / an) ** | 90 - 98 % | sols sablonneux, pauvres en matières humiques | quantités de boue produite importantes |
| Oxydation | | | | traitement peu développé |
| Incinération | 0,5 à 5 tonnes / heure * 15 - 40 tonnes / heure (400 000 tonnes / an) ** | > 99,9 % | tous types | sous - produits de la combustion (scories, dioxines, cendres) |
| Désorption thermique | | 90 - 99 % | | |
| Traitements biologiques | 200 000 tonnes / an** (landfarming) | | | traitabilité biologique |
| Bioventing | | | sol sablonneux (perméables) | traitabilité biologique |

Tableau 1.9 : Comparaison des différentes techniques de traitement
des sols pollués par des HAP

[d'après : * Goyer S. *et al*, 1995 (2); □ Hyman M. *et al*, 1997; **Rulkens W. H. *et al*, 1996].

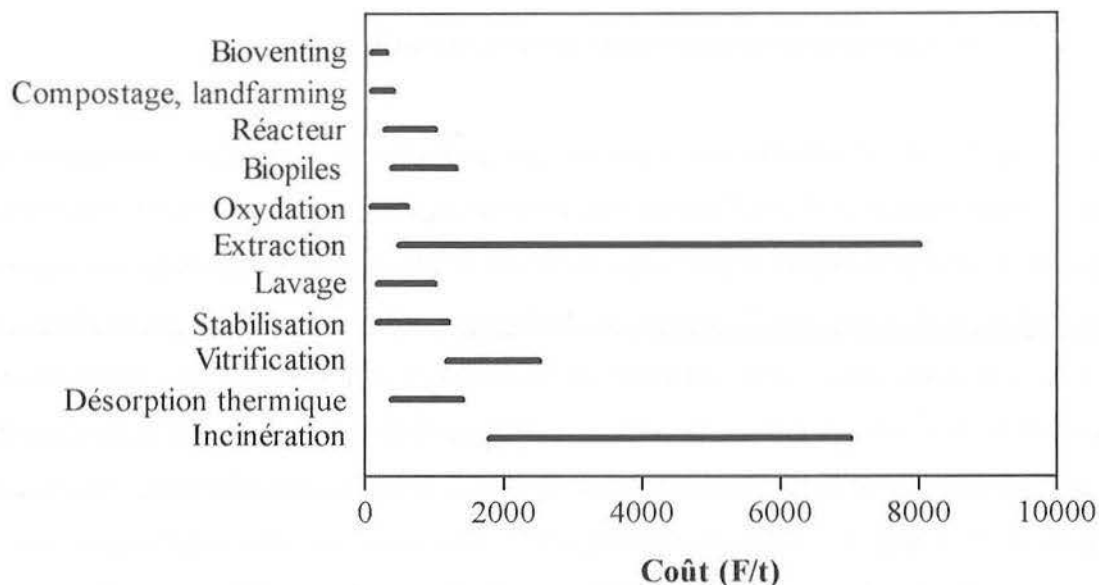


Figure 1.2 : Coûts des différentes techniques de traitement (en franc par tonne)

[d'après Lecomte P., 1998]

Les procédés thermiques offrent en général les meilleurs résultats de décontamination ainsi qu'une bonne capacité de traitement [Goyer S. *et al*, 1996 (2)]. Ils produisent cependant des d'émissions gazeuses indésirables (NO_x) et des déchets solides (scories ou cendres). Leur coût est également plus élevé en raison de la consommation d'énergie. Les procédés physico-chimiques, moins performants, produisent des boues. Ils nécessitent un prétraitement du sol. La bioremédiation met en œuvre des techniques pour stimuler la biodégradation naturelle des hydrocarbures. Elle est considérée comme étant peu coûteuse et « naturelle ».

1.1.3.2- Les procédés de traitement biologique des sols contaminés par des HAP

La bioremédiation des sols contaminés exploite la capacité d'auto-épuration naturelle de micro-organismes qui dégradent les composés organiques en substances inoffensives comme le dioxyde de carbone et l'eau. Ces micro-organismes peuvent utiliser le polluant comme substrat de croissance ou le transformer par cométabolisme [Costes J. M., 1997 ; Duval M. N., 1998].

a- Présentation des procédés de traitement biologique

Les procédés de bioremédiation des sols mettent en œuvre des techniques pour optimiser les processus de biodégradation. Ainsi, l'addition de nutriments, l'apport d'oxygène et le maintien de conditions de pH, d'humidité et de température favorables au développement des micro-organismes épurateurs favorisent le traitement biologique. L'inoculation de populations ou l'addition de détergents peut également aider au succès de ces traitements. Un inconvénient des approches biologiques est que ces procédés ne sont pas prévisibles en terme d'objectifs de décontamination (niveau de pollution résiduel) et de temps de traitement nécessaire. Des essais préliminaires de biotraitabilité sont recommandés. Ces tests sont conduits en laboratoire ou à l'échelle industrielle afin d'optimiser les conditions de traitement [Bidaud C., 1998; Duval M. N., 1998].

Des traitements *ex situ* et *in situ* de bioremédiation des HAP sont envisageables.

Les traitements biologiques *in situ* impliquent la percolation ou l'injection d'eau additionnée de nutriments et saturée en oxygène (peroxyde d'hydrogène, air comprimé) dans des puits forés dans le sol. Ces techniques se rapprochent du bioventing qui a pour objectif de stimuler la biodégradation *in situ* des polluants en fournissant à la microflore l'oxygène et les nutriments nécessaires par injection d'air. Ces techniques sont limitées par la nature du sous-sol et l'hétérogénéité de la pollution [ADEME, 1998 ; Wilson S. C. *et al*, 1993].

Les procédés *ex situ* incluent le landfarming, le compostage et les bioréacteurs. La biodégradation *ex situ* nécessite l'excavation préalable des sols et une préparation de ces sols (criblage, concassage) avant le traitement.

Le landfarming est une technique où les matériaux pollués sont épandus à la surface du sol sur quelques dizaines de centimètres. La terre est retournée et labourée régulièrement pour aérer le sol. Cette technique a été testée efficacement pour traiter les HAP [Ellis B. *et al*, 1991]. Les facteurs pouvant limiter l'emploi de cette technique sont la nécessité de disposer d'une surface de terrain importante pour traiter de grandes quantités de sol ainsi qu'un contrôle difficile des performances du traitement. Le principal avantage de ce type de traitement est sa simplicité de mise en œuvre et de fonctionnement [ADEME, 1998].

Le compostage et les biotertres traitent des sols excavés et combinés avec des agents structurants (copeaux de bois, sciures, déchets végétaux). Après mélange, le sol ainsi conditionné est disposé en andains régulièrement espacés sur une aire étanche. Pour le compostage, les tertres sont homogénéisés mécaniquement pour permettre leur aération. Le traitement en biotertre met en œuvre une circulation d'air forcée, assurée par des canalisations au sein des andains. Ces procédés de traitement sont adaptés à la réhabilitation de sites contaminés par des HAP [Wilson S. C. *et al*, 1993].

Le traitement en réacteur biologique (bioslurry) permet d'optimiser le contrôle des conditions de traitement (pH, température, nutriments) [Costes J. M. *et al*, 1997]. Les sols pollués sont traités dans une série de plusieurs réacteurs. La première étape consiste à mélanger le sol à l'eau dans des proportions de 10 à 15 % en poids [ADEME, 1998]. Les boues sont ensuite transférées dans une deuxième cuve où les processus de dégradation se poursuivent. Des détergents peuvent être additionnés afin de mobiliser les contaminants adsorbés à la matrice. Un troisième réacteur peut être utilisé pour achever le traitement [Goyer S. *et al*, 1995 (1)]. Cette technologie peut être utilisée en combinaison avec d'autres traitements comme l'oxydation chimique. En effet, celle-ci permet vraisemblablement d'augmenter leur biodégradabilité et leur solubilité dans l'eau car les produits d'oxydation formés sont plus polaires [Masten S. J. *et al*, 1997]. Les bioréacteurs sont particulièrement adaptés au traitement de sols fortement pollués et lorsque les micro-organismes ont des difficultés à se développer. Parmi les techniques biologiques, le traitement en bioslurry nécessite les moyens et la technicité la plus élevée [Lecomte P., 1998].

La phytoremédiation consiste à utiliser des plantes pour dépolluer ou stabiliser les sols pollués. Actuellement, cette technique est au stade de recherche appliquée. Elle pourrait s'envisager dans le cas de traitement des sols faiblement pollués [Costes J. M. *et al*, 1997].

b- La biodégradation des HAP dans les sols

De nombreux micro-organismes sont capables de dégrader les HAP (microbes, moisissures, champignons, algues). Une liste non exhaustive a été publiée par Cerniglia en 1993 et est présentée en annexe 1 [Cerniglia C. E., 1993].

Les voies de dégradation métaboliques des HAP ont également été décrites par ces mêmes auteurs [Cerniglia C.E., 1984; Cerniglia C. E., 1992]; ces processus sont schématisés dans la figure 1.3.

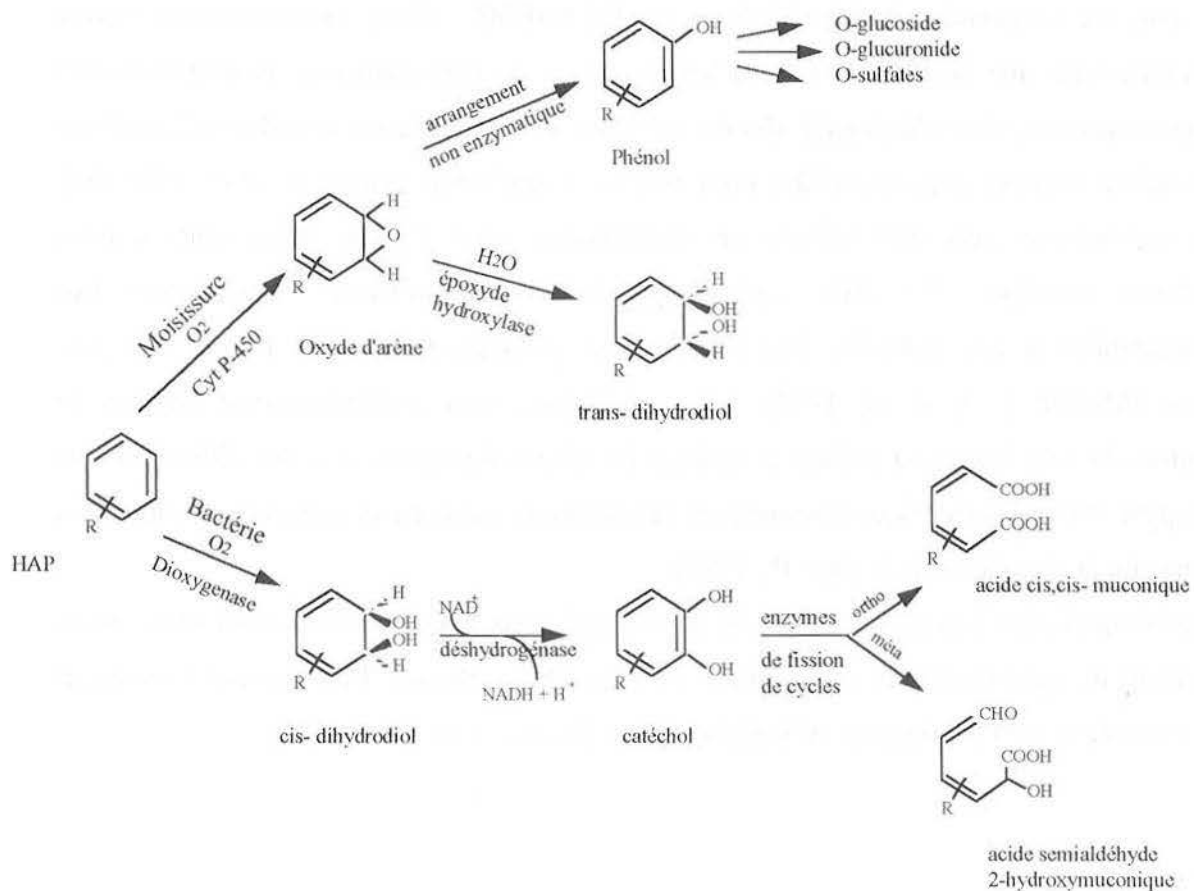


Figure 1.3 : Mécanismes de dégradation des HAP par les micro-organismes (bactérie, moisissure) [d'après Cerniglia C. E., 1984].

La dégradation biologique des HAP fait intervenir des réactions enzymatiques différentes selon le type de micro-organisme. L'attaque bactérienne débute en général par l'intermédiaire d'une dioxygénase et conduit à la formation de cis-dihydrodiols [Cerniglia C. E., 1992]. Une

oxydation ultérieure mène à la formation du catéchol qui se dégrade à son tour. Les sites initiaux d'attaque enzymatique ont été déterminés pour plusieurs HAP (figure 1.4).

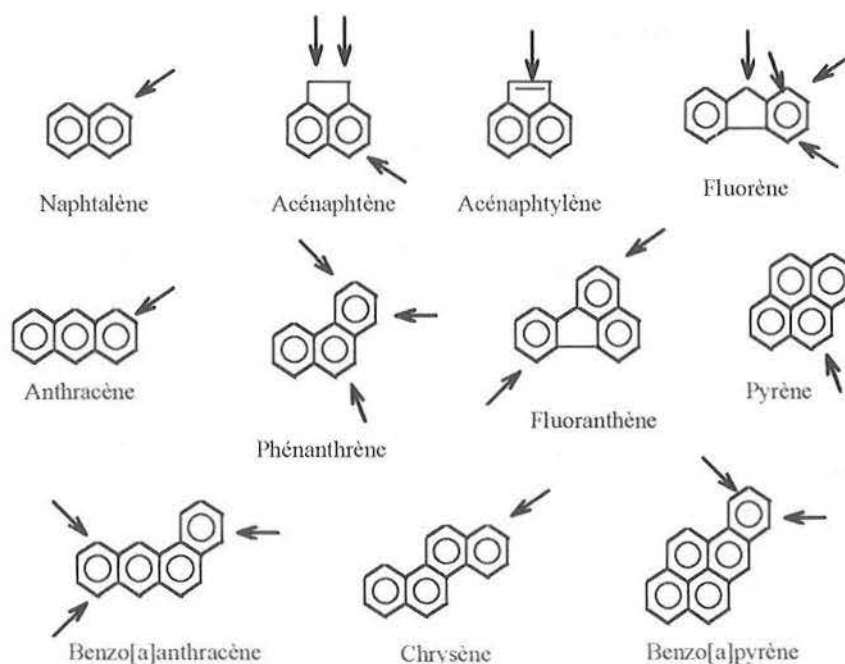


Figure 1.4 : Sites primaires d'attaque enzymatique dans l'oxydation microbienne des HAP [d'après Cerniglia C. E., 1984; Bidaud C., 1998].

Chez les moisissures, l'ouverture du cycle est catalysée par des monooxygénases à cytochrome P-450 (figure 1.3). La première étape du métabolisme génère un époxyde qui peut être ensuite transformé en trans-dihydrodiol, puis en catéchol ou en phénol. La dégradation du catéchol constitue la dernière séquence de biodégradation commune à tous les HAP [Cerniglia C. E., 1984].

Les bactéries listées dans le tableau en annexe 1 se retrouvent dans les sols et jouent un rôle dans la dégradation des polluants. Généralement, les sols fortement pollués par les HAP contiennent plus de bactéries que les sols faiblement pollués [Cerniglia C. E., 1993].

Une différence de comportement des HAP selon le nombre de cycles aromatiques a été mise en évidence. Wilson S. C. *et al* ont souligné que la dégradation des HAP légers était plus importante que celle des HAP lourds au cours de traitements biologiques de sols [Wilson S. C. *et al*, 1993]. Wild S. R. *et al* rapportent les valeurs du temps de demi-vie estimées après un

suivi de la biodégradation intrinsèque dans un sol contaminé et les valeurs obtenues pour des essais de traitement biologique en laboratoire (tableau 1.10). On constate donc que les conditions de laboratoire favorisent la biodégradation des HAP puisque les temps de demi-vie sont plus faibles par rapport à ceux obtenus sur site.

| | Sols non traités (années) | Etudes en laboratoire (semaines) |
|------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|
| Naphtalène | < 2,1 | 0,02 - 46 |
| Acénaphène / Fluorène | < 3,2 | 0,04 - 6 |
| Phénanthrène | 5,7 | 0,4 - 26 |
| Anthracène | 7,9 | 0,5 - 26 |
| Fluoranthène | 7,8 | 5,3 - 26 |
| Pyrène | 8,5 | 0,4 -> 90 |
| Benzo[a]anthracène/ Chrysène | 8,1 | 0,6-157 |
| Benzo[b]fluoranthène | 9 | - |
| Benzo[k]fluoranthène | 8,7 | - |
| Benzo[a]pyrène | 8,2 | 0,3 - 300 |
| Benzo[g,h,i]pérylène | 9,1 | - |
| HAP globaux | 8 | - |

Tableau 1.10 : Temps de demi-vie des HAP [d'après Wild S. R. *et al*, 1991].

La présence de populations bactériennes naturellement adaptées à la biodégradation des HAP dans les sols contaminés a été démontrée. Kästner M. *et al* ont isolé et quantifié des souches bactériennes provenant de différents sols contaminés par des HAP et capables de dégrader l'anthracène, le phénanthrène, le fluoranthène et le pyrène. Ces bactéries étaient représentées de 10^3 à 10^5 cfu / g de sol sec et appartenaient pour la plupart au genre *Mycobacterium*, *Rhodococcus* et *Gordona* [Kästner M. *et al*, 1994]. Une culture de plusieurs souches provenant d'un site pollué a dégradé efficacement l'acénaphène, le fluorène, l'anthracène et le benzo[a]pyrène. Trois souches prédominantes ont été identifiées : *Pseudomonas putida*, *Flavobacterium* sp. et *Pseudomonas aeruginosa* [Trzesicka -Mlynarz D. *et al*, 1995]. Quatre consortia bactériens ont été isolés dans des sols provenant d'une ancienne usine à gaz. Les principaux genres de souches identifiées sont les *Pseudomonas* (*aeruginosa* et *putida*), *Flavobacterium* et *Alcaligenes*. Des essais de dégradation en microcosmes de sol ont montré la capacité de ces souches à dégrader les HAP à 3 et 4 cycles [Bidaud C., 1998].

c- L'atténuation naturelle des HAP dans les sols

L'atténuation naturelle regroupe tous les processus naturels de dégradation des HAP dans un sol. Elle prend en compte les processus de dégradation biologique et chimique, les mécanismes de dispersion, volatilisation et dilution ainsi que les phénomènes d'adsorption (figure 1.5). Ces processus permettent de réduire la quantité, la mobilité et la toxicité des contaminants dans l'environnement.

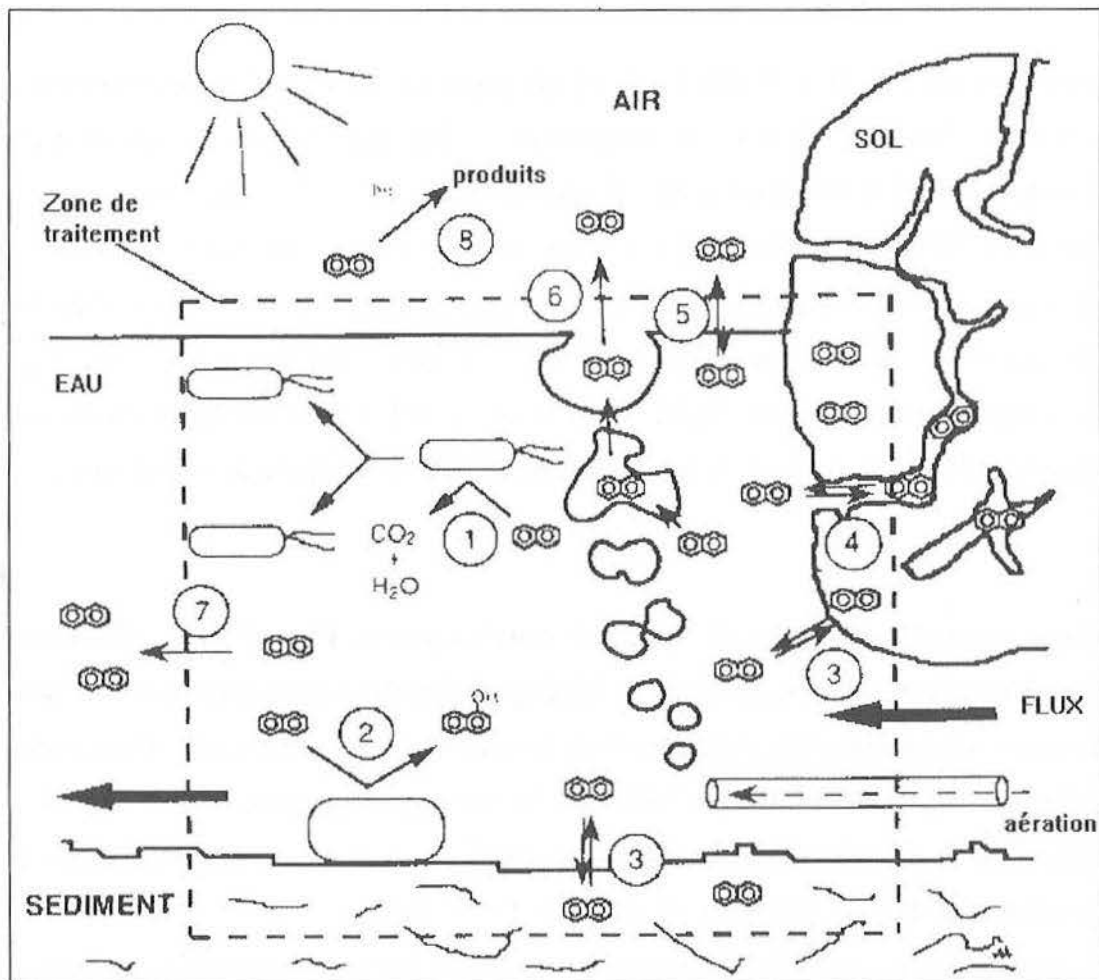


Figure 1.5 : Processus biotiques et abiotiques associés au devenir du naphtalène dans l'environnement [d'après Heitzer A. *et al*, 1993].

L'atténuation naturelle est considérée comme un « procédé » de traitement *in situ* par l'USEPA. Elle est présentée comme une méthode efficace, peu chère, passive et non invasive qui peut compléter une réhabilitation de site pollué. Elle a été utilisée pour traiter des sols contaminés par des produits pétroliers provenant de stockages souterrains [USEPA, 1996]. D'autres auteurs sont plus critiques quant à l'utilisation de l'atténuation naturelle en tant que procédé de traitement [Hart S., 1996]. Elle nécessite en effet un suivi à long terme du site car l'abattement de la pollution est très lent.

Plusieurs études ont démontré l'importance de ces processus de dégradation intrinsèque. Sur un ancien site pollué par de la créosote, les teneurs en HAP ont continué à diminuer sept ans après l'arrêt de la bioremédiation active [Loehr R. C. *et al*, 1996]. De plus, la pollution résiduelle de ce site paraît stabilisée puisque moins mobile et moins toxique. Une étude à long terme (20 ans) de la contamination de sols agricoles amendés par des boues d'épuration contenant des HAP et des métaux a également mis en évidence une baisse des concentrations associée à l'atténuation naturelle [Wild S. R. *et al*, 1991]. Les résultats montrent que la dégradation des HAP est très lente et que les mécanismes sont essentiellement biologiques.

Un exemple de modification naturelle des HAP dans les sols est l'humification. Ce processus caractérise l'association des sous-produits de biodégradation des polluants (adsorption, liaisons chimiques) aux macromolécules constitutives de la matière organique des sols. Ces résidus de dégradation deviennent alors non extractibles par des solvants organiques.

La bioremédiation de sols contaminés par des HAP s'accompagne d'une baisse de cette fraction extractible des sols [Richnow H. H. *et al*, 1995 ; Loibner A. P. *et al*, 1997]. D'autre part, un enrichissement en HAP des matières humiques a été mis en évidence par marquage radioactif des polluants au cours d'un traitement biologique [Kästner M. *et al*, 1996 ; Richnow H. H. *et al*, 1995].

Quelques mécanismes de clivage des métabolites de dégradation des HAP dans les sols ont été identifiés par Richnow H. H. *et al* [Richnow H. H. *et al*, 1997]. L'exemple du phénanthrène est proposé dans la figure 1.6.

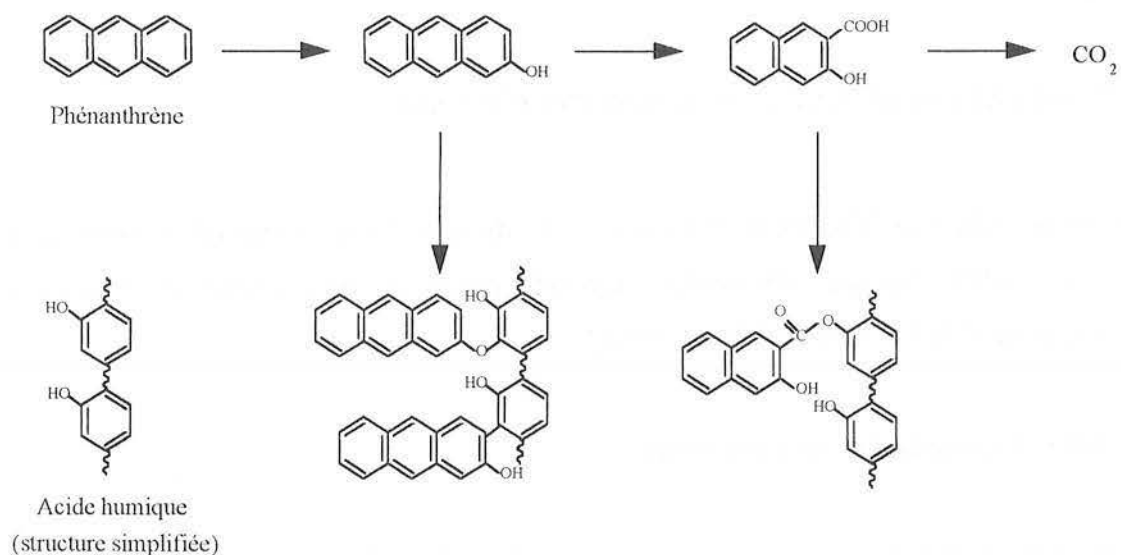


Figure 1.6 : Schéma de principe d'humification du phénanthrène avec formation des liaisons éther, ester et C - C [d'après Richnow H. H. *et al*, 1997].

La dégradation microbienne des HAP conduit à la formation de produits hydroxylés très réactifs. Ces composés sont incorporés dans les substances humiques par formation de liaisons éther, ester et C - C par des processus catalysés par des enzymes. Ces liaisons éther et C - C étant relativement stables chimiquement, un relargage potentiel des HAP semble peu probable. L'humification apparaît donc comme étant un procédé d'immobilisation des polluants à long terme mais pas comme une technique de destruction complète.

Ce phénomène d'association polluants - matière organique peut être considéré comme une voie naturelle de « disparition » des polluants dans les sols. En effet, elle a des implications sur la biodisponibilité, la toxicité et le transport des HAP dans les sols.

1.2- EVALUATION DE LA CONTAMINATION D'UN SOL

Avant toute analyse de laboratoire, il est nécessaire de collecter des échantillons représentatifs du site à étudier. Plusieurs méthodes d'échantillonnage de terrain sont décrites dans la littérature [Lecomte P., 1998 ; AFNOR, 1996].

1.2.1- Les méthodes de laboratoire

La littérature fournit de nombreux protocoles d'analyse de polluants dans les matrices solides (sols, boues, sédiments, poussières). Le tableau 1.11 rassemble quelques exemples de méthodes utilisées en laboratoire pour l'analyse des HAP dans les sols.

| Prétraitement | Extraction | Purification | Analyse | Référence |
|---|---|------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| - | Agitation mécanique, 30 min, 10 g de sol + 20 ml d'acétone | colonne SPE, C ₁₈ | HPLC / UV et fluo | Kooststra P. R. <i>et al.</i> , 1995 |
| Dessiccation 37 °C, 36 h | Soxhlet, 4 h, 20 g de sol + 10 ml éthanol et 200 ml toluène | colonne XAD-2 | GC / FID | Spitzer T. <i>et al.</i> , 1986 |
| Séchage à l'air, broyage et tamisage < 2 mm | Soxtec, 5 h, dichlorométhane | colonne Florisil | HPLC / Fluo | Cousins I. T <i>et al.</i> , 1997 |
| - | ASE: 5 min, 2 g de sol + 10 ml dichlorométhane - acétone (1:1, v:v), 14 MPa, 100°C | - | GC / MS | Dean J. R., 1996 |
| Tamisage < 2 mm, homogénéisation, addition de 30 g de Na ₂ SO ₄ | Sonication, 3 min, 30 g de sol + 75 ml acétonitrile | cartouche C ₁₈ | GC / ITD | Chen S. C. <i>et al.</i> , 1996 |
| Cryobroyage, tamisage < 150-250 µm | Micro-ondes, 10 min, 10 g de sol + 30 ml mélange hexane - acétone (1:1, v:v) | - | GC / MS | Lopez Avila V. <i>et al.</i> , 1996 |
| Broyage avec 3 g de MgSO ₄ et 2 g de Na ₂ SO ₄ | SFE, 20 min, 2 g de sol + CO ₂ additionné de dichlorométhane, 120°C, 370 atm | - | Electrophorèse / UV et fluo | Brown R. S. <i>et al.</i> , 1996 |

Tableau 1.11 : Exemples de protocoles d'analyse de sols pollués par les HAP.

On remarque que ces protocoles d'analyse comportent en général trois étapes :

- un prétraitement de l'échantillon de sol (séchage, broyage...),
- une étape d'extraction du sol par un solvant organique,
- une analyse chromatographique de l'extrait après une purification si nécessaire (GC, HPLC).

Il existe également d'autres méthodes comme la désorption thermique ou les tests immunoenzymatiques qui seront développées dans la présentation des méthodes de terrain.

1.1.2.1- Prétraitement de l'échantillon de sol

Cette étape de prétraitement intervient après la réception de l'échantillon prélevé sur site. Elle permet de sécher le prélèvement de sol, de l'homogénéiser et d'améliorer l'efficacité de l'extraction.

Plusieurs techniques sont utilisées pour éliminer l'eau présente dans le sol (tableau 1.11) : le séchage du sol à l'air ambiant, la dessiccation à 37°C, la lyophilisation ou l'addition d'un desséchant chimique (MgSO_4 , Na_2SO_4). Le choix du type de déshydratation est essentiellement dicté par la notion de rapidité de l'analyse. Le séchage du sol à l'air ambiant nécessite une attente de plusieurs jours (de 24 à 48 heures).

Le broyage peut être réalisé à l'aide de plusieurs appareils : concasseur, moulins, mixeur, mortier et pilon. Il est associé à une étape de tamisage qui permet d'éliminer les matériaux grossiers (pierres, débris végétaux,...) [AFNOR, 1996].

La norme française NF X 31-101 présente les conditions de préparation des échantillons de sol pour analyses physico-chimiques : émiettement, séchage et tamisage à 2 mm. Une autre norme, NF ISO 11464, préconise également cinq phases de prétraitement pour analyses physico-chimiques : séchage, broyage, tamisage, séparation et pulvérisation [AFNOR, 1996].

Les méthodes normalisées de l'USEPA ne recommandent pas systématiquement un protocole de prétraitement. Elles intègrent les précautions d'usage pour obtenir une prise d'essai homogène c'est-à-dire éliminer les débris végétaux, les cailloux importants et mélanger le sol.

Elles préconisent quelques fois une déshydratation du sol par addition de sulfate de sodium anhydre.

1.1.2.2- L'étape d'extraction

Plusieurs techniques d'extraction sont possibles des plus simples au plus complexes :

- agitation mécanique,
- soxhlet ou modifié (ASE),
- sonication,
- micro-ondes,
- fluide supercritique.

La technique d'extraction par agitation est la technique d'extraction la plus rudimentaire. La mise en contact sol - solvant est favorisée par agitation mécanique de la solution.

L'extraction de type soxhlet est la méthode la plus ancienne. Elle consiste à placer l'échantillon de sol dans une cartouche; le solvant extractant est chauffé dans un ballon puis condensé, pour remplir la cartouche. Un siphon permet de vider régulièrement la cartouche. Des variantes du Soxhlet, plus récentes, ont été développées pour diminuer la durée de l'extraction et le volume de solvant. Le Soxtec utilise un système de cartouche immergée dans le solvant bouillant. La technique d'extraction par solvant accélérée (ou Accelerated Solvent Extraction ASE) est basée sur l'utilisation d'un solvant à température et pression élevées (100 °C, 10 MPa) pour extraire les polluants organiques d'une matrice solide [Saim N. *et al*, 1998].

Des techniques d'extraction par sonication et par micro-ondes ont également été développées pour caractériser la pollution d'un sol.

L'extraction par fluide supercritique utilise un solvant chauffé et pressurisé au-delà de son point critique. En général, il s'agit du dioxyde de carbone CO₂ additionné d'un modificateur, solvant plus polaire (méthanol, acétone, hexane), pour augmenter le pouvoir extractant.

Un tableau rassemblant une description rapide de ces procédures est proposé pour comparer leurs caractéristiques (tableau 1.12).

| | Agitation | Soxhlet | ASE | Sonication | Micro-ondes | SFE |
|-----------------------|---|-------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------------------------|---|
| Prise d'échantillon | 1 à 25 g | 10 à 20 g | 2 g | 2 à 30 g | 2 à 10 g | 1 à 2 g |
| Volume de solvant | 10 à 50 ml | 100 - 300 ml | 10 ml | 20 - 100 ml | 30 à 40 ml | CO ₂ (+ 10 ml solvant polaire) |
| Temps d'extraction | 15 à 30 min | 6 à 24 h | 5 min | 3 min à 2 h | 5 à 20 min | 20 min à 1 h |
| Prix de l'équipement | faible | faible | élevé | moyen | élevé | très élevé |
| Niveau de l'opérateur | faible | faible | moyen | moyen | moyen | élevé |
| Références | Brüggeman O. <i>et al.</i> 1995, Koostra P. R. <i>et al.</i> 1994 | Spitzer T. <i>et al.</i> 1986 | Dean J. R., 1996 | Chen S. C. <i>et al.</i> 1996 | Lopez- Avila V. <i>et al.</i> 1996 | Brown R. S. <i>et al.</i> 1996 |

Tableau 1.12 : Comparaison des différentes techniques d'extraction des HAP dans les sols.

Il n'existe pas de méthode universelle d'extraction. Des études comparatives ont montré que l'efficacité de ces techniques d'extraction sont comparables [Barnabas I. J. *et al.* 1995 ; Brilis J. M. *et al.* 1990 ; Dean J. R., 1996 ; Hechler U. *et al.* 1995 ; Lopez-Avila V. *et al.* 1996 ; Reimer G. *et al.* 1995]. En effet, des essais préliminaires permettent d'optimiser les capacités de chaque méthode (influence du temps, choix du ratio sol / solvant, température et pression). Ces comparaisons prennent, pour la plupart, l'extraction par Soxhlet comme procédure de référence.

Le développement de nouvelles techniques d'extraction (Soxtec, ASE, sonication, micro-ondes, SFE) a permis de réduire les durées d'extraction et les volumes de solvant utilisés. Les appareillages permettent également de traiter plusieurs échantillons simultanément. Ces évolutions s'accompagnent cependant d'une hausse du prix des appareillages et de la technicité des méthodes.

En France, la procédure normalisée, NF ISO 13877, distingue deux protocoles selon le degré de pollution des sols estimé a priori par l'expérimentateur. Pour les sols peu ou non pollués

(concentration de l'ordre du $\mu\text{g.g}^{-1}$), une extraction des sols par agitation mécanique est préconisée. Pour les sols fortement pollués (concentration de l'ordre du mg.g^{-1}), la norme conseille une extraction par Soxhlet. Le détail de ces procédures est proposé dans le tableau 1.13.

| Cible | Extraction | Purification |
|-----------------------------------|---|--|
| Sol peu ou non pollué (méthode A) | Agitation : 20 g de sol + 200 ml d'acétone 15 min, puis 100 ml d'éther de pétrole | Séchage de l'extrait (sulfate de sodium anhydre) puis purification sur colonne d'oxyde d'aluminium désactivé |
| Sol fortement pollué (méthode B) | Soxhlet : 15 à 30 g de sol + 50 à 100 ml de toluène, 4 à 8 heures | - |

Tableau 1.13 : Norme NF ISO 13877 d'analyse des HAP dans les sols.

Cette norme indique également que d'autres techniques (sonication) et solvants (cyclohexane, acétonitrile, hexane) peuvent être utilisés si on démontre que les résultats obtenus avec ces alternatives sont comparables à ceux obtenus avec la norme.

L'USEPA propose plusieurs méthodes d'extraction normalisées (tableau 1.14).

| Extraction | Référence |
|--|-----------------------------|
| Soxhlet : 10 g de sol + 300 ml de solvant (acétone / hexane ou acétone / dichlorométhane), 16 à 24 heures | Method 3540C, [USEPA, 1996] |
| ASE (variante soxhlet) : 10 à 30 g de sol + 20 à 30 ml solvant (acétone / hexane ou acétone / dichlorométhane), 5 min, 100°C, 100-130 bar | Method 3545, [USEPA, 1996] |
| Sonication : 30 g de sol + 100 ml de solvant (acétone / hexane ou acétone / dichlorométhane), 3 min, extraction répétée 3 fois | Method 3550B, [USEPA, 1996] |
| SFE : 2 à 10 g de sol, CO_2 + eau, méthanol ou dichlorométhane, 10 min extraction, 80°C, 120 bar | Method 3561, [USEPA, 1996] |

Tableau 1.14 : Méthodes d'extraction des sols pollués par des HAP proposées par l'USEPA.

1.1.2.3- L'analyse de l'extrait

Les protocoles de dosage des HAP dans les sols se terminent généralement par une analyse chromatographique. La norme NF ISO 13877 préconise l'utilisation de la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) couplée à une détection absorptiométrique ultraviolette ou fluorimétrique [AFNOR, 1998]. L'USEPA propose plusieurs méthodes : une procédure utilisant la chromatographie liquide avec une détection UV (HPLC/UV, Method 8310) et des méthodes de chromatographies gazeuses couplées à une détection à ionisation de flamme (GC/FID, Method 8100) ou à une spectrométrie de masse (GC/MS, Method 8270).

L'application de la spectrométrie de masse combinée avec les techniques chromatographiques (GC/MS ou HPLC/MS) constitue également une approche qualitative du suivi de la dégradation des HAP dans l'environnement. Des métabolites de dégradation des HAP ont été reconnus grâce à l'utilisation de l'HPLC/MS pendant le traitement biologique des HAP dans l'eau [Gremm T. J. *et al*, 1994]. La combinaison de la GC/MS et l'HPLC/MS a permis l'identification de 169 composés présents dans les extraits organiques des sols provenant de friches charbonnières. Parmi ces composés, on retrouve des substances aromatiques (phénols, biphényles, hétérocycliques) et des sous-produits d'oxydation des HAP. Les 16 HAP de l'USEPA représentent seulement 10 % des produits extraits [Cazier F. *et al*, 1997]. Cette étude démontre la complexité des matrices organiques associées aux extraits de sols contaminés.

D'autres méthodes analytiques sont proposées dans la littérature. Baranowska I. *et al* propose une méthode de quantification des HAP dans les extraits de sols de cokerie par chromatographie en couche mince [Baranowska I. *et al*, 1994]. Des protocoles utilisant l'électrophorèse capillaire sont également disponibles [Brown R. S. *et al*, 1996 ; Brüggeman O. *et al*, 1995].

Lee H. K. *et al* présentent une méthode qualitative pour déterminer l'origine des HAP présents dans l'environnement basée sur la spectroscopie UV. Les matrices étudiées (sédiments de rivières et poussières atmosphériques urbaines) sont extraites au soxhlet avec du cyclohexane. Une purification de l'extrait sur gel de silice précède l'analyse UV. Le profil des spectres UV obtenus permet d'identifier la source de provenance d'émission de HAP (échappement de véhicules, chauffage domestique) [Lee H. K. *et al*, 1988]. Pottecher G. *et al* ont développé une

méthode d'analyse quantitative des HAP dans les extraits organiques de sol par spectrophotométrie UV. Une procédure mathématique permet d'obtenir la concentration globale des 16 HAP de l'USEPA baptisée index HAP UV [Pottecher G. *et al*, 1999].

1.2.2- Les méthodes de terrain

Les méthodes d'analyse de la pollution des sols sur site sont utilisées pour réaliser un « screening » (criblage) dans le cas d'une campagne de dépollution ou un suivi de traitement. Elles nécessitent des techniques simples, rapides et fiables.

1.2.2.1- L'analyse sans extraction

a- L'analyse de la phase gazeuse des sols

L'analyse des gaz des sols permet d'effectuer une reconnaissance préliminaire d'un site contaminé. Les HAP étant des composés peu volatils, les méthodes de prélèvement gazeux doivent être efficaces et la technique de mesure sensible [ADEME, 1997].

Deux types de prélèvements répondent à cette condition. Le premier consiste à placer des tubes contenant des adsorbants (Tenax, charbon actif) entre 30 et 50 cm dans le sol pendant une dizaine de jours. Les tubes sont analysés par désorption thermique et détection spécifique MS ou GC/MS [ADEME, 1997 ; USEPA, 1997]. Pour le second, l'échantillon de sol prélevé sur site est placé dans un flacon étanche jusqu'à l'équilibre; une fraction de l'air du flacon est analysée par chromatographie en phase gazeuse (headspace soil analysis) [Farias M. C. *et al*, 1993 ; ADEME, 1997 ; USEPA, 1997].

D'autres procédures utilisent une désorption thermique ou une pyrolyse de l'échantillon de sol.

L'Institut Français du Pétrole (IFP) a développé un appareil de caractérisation des sols par pyrolyse avec deux détecteurs FID et IR : Pollut-EvallTM. Cet appareil a été conçu pour l'analyse des sols pollués par des hydrocarbures pétroliers ou des goudrons de houille (HAP). Il peut être utilisé en laboratoire et sur site [Ducreux J. *et al*, 1997].

L'USEPA dispose d'une procédure normalisée de désorption thermique couplée à une GC/MS pour réaliser une évaluation quantitative rapide des HAP et des PCB dans les déchets solides (sols, boues) [Method 8275A, USEPA, 1996]. L'échantillon de sol (0,003 à 0,250 g) est placé dans une chambre d'extraction à 340°C pendant 3 minutes; les composés extraits sont ensuite analysés par chromatographie (15 minutes). La limite de détection est estimée à 1 mg.kg⁻¹ pour les HAP individuels. Robbat A. *et al* proposent une méthode d'analyse de terrain alliant une désorption thermique du sol pollué par des HAP à une mesure en GC/MS. Elle permet d'obtenir des informations qualitatives en 7 minutes et quantitatives en 20 minutes [Robbat A. *et al*, 1992].

b- Les mesures *in situ* des sols

Des détecteurs de fluorescence ont été développés pour faire des mesures sur site de la pollution en hydrocarbures (hydrocarbures totaux, aromatiques) dans l'eau ou les sols. Ces capteurs utilisent une source laser pour induire la fluorescence. La mesure est réalisée par l'intermédiaire de fibres optiques [Schade W. *et al*, 1996 ; ADEME, 1997].

Pour l'analyse des sols en direct, sans prélèvement ou préparation d'échantillon, ces détecteurs sont associés à des sondes foreuses (pénétrètres). L'ensemble permet ainsi d'obtenir un criblage en temps réel des zones de contamination du site et fournit également des données lithologiques. Le tout constitue une plate-forme d'essai transportée par camion [ADEME, 1997 ; USEPA, 1995 ; USEPA, 1997].

La gamme de mesure s'étend de 3 à 800 mg.kg⁻¹. Des interférences avec des minéraux ou des détergents peuvent fausser la mesure. Il est à souligner que la fluorescence est induite non seulement par les HAP mais également par d'autres composés fluorescents et en particulier, ceux issus de la biodégradation des HAP. Il faut aussi prendre en compte les problèmes d'accessibilité de la plate-forme de mesure (camion de 20 tonnes) et connaître les difficultés d'avancement des pénétrètres dans les sols contenant des argiles ou des sables compactés et

des gravats de taille importante. Le coût de cette technique est estimé à environ 35 000 F/jour pour la plate-forme sans tenir compte de la main d'œuvre nécessaire (3 personnes minimum) [USEPA, 1997].

1.2.2.2- L'analyse après extraction des sols

L'étape préliminaire de ces méthodes est réalisée par agitation manuelle; le choix du solvant extractant dépend du type de détection analytique utilisée.

a- Les méthodes spectrales

Des kits d'analyse sur le terrain ont été développés pour déterminer la teneur en hydrocarbures dans les sols. Certains sont adaptables à l'analyse des HAP.

Les tests IR [documentation kit TPH Wilks Enterprise, Inc]

Cette méthode est la transposition du protocole de détermination des hydrocarbures totaux par spectrophotométrie IR utilisé en laboratoire. Les hydrocarbures sont extraits par agitation de l'échantillon de sol avec de l'hexane, du perchloroéthylène ou du fréon. Une purification par ajout de gel de silice est nécessaire pour éliminer les composés polaires non -pétroliers. La mesure est effectuée par un analyseur IR de terrain. La gamme de mesure s'étend de 1 à 4000 mg.L⁻¹.

Les tests turbidimétriques [documentation kit Petroflag, Dexsil Corporation]

Les tests turbidimétriques ont été conçus pour déterminer les teneurs en hydrocarbures pétroliers (essence, gasoil, kérosène) dans les sols.

Les polluants sont extraits par un solvant à base de méthanol. Après filtration, l'extrait est placé dans un tube contenant une solution de développement. L'absorbance de l'échantillon est mesurée par un turbidimètre et convertie en concentration. Ce test peut être utilisé pour détecter l'anthracène ou la créosote. La gamme de mesure est de 10 à 20000 mg.L⁻¹.

Les tests colorimétriques [ADEME, 1997; documentation kits RemediAid, Azur Environmental, Ltd]

Les tests colorimétriques fournissent des données qualitatives ou semiquantitatives sur l'analyse de composés aromatiques dans les sols. Le principe de ces tests est basé sur une réaction d'alkylation des hydrocarbures (type Friedel et Crafts). Les produits formés sont de couleur orange pour les BTEX et violette pour les HAP.

La première étape consiste à extraire les polluants avec un solvant chloré (CCl₄, CH₂Cl₂) par agitation manuelle. La réaction d'alkylation se produit alors après addition d'un catalyseur (AlCl₃) dans l'extrait. L'intensité de la coloration de l'échantillon est ensuite appréciée visuellement ou mesurée par un spectrophotomètre.

Pour les sols, la gamme de mesure se situe entre 1 et 10 mg.L⁻¹. La limitation majeure de cette méthode est la comparaison visuelle. Si plusieurs types d'hydrocarbures sont présents dans les sols, les composés légers (BTEX) peuvent être « cachés » par des composés lourds (HAP). Les polluants doivent donc être identifiés avant analyse.

b- Les techniques bioanalytiques

Les tests immunoenzymatiques

Les méthodes d'analyse immunoenzymatiques ont été développées dans les années soixante par les laboratoires de recherche biochimique, et ont été appliquées dès la fin des années soixante dix dans les laboratoires d'analyses médicales [Pillette J. F., 1995; Quelven E., 1997].

Le dosage des HAP dans les sols par immunoessais fait l'objet d'une norme aux Etats-Unis (Method 4035, Soil screening for polynuclear aromatic hydrocarbons, 1996). Cette procédure est recommandée pour le criblage des sols ayant une teneur totale en HAP au-dessus de 1 mg.kg⁻¹. Elle fournit une estimation de la concentration en HAP par comparaison avec un standard [USEPA, Method 4035, 1996].

Le principe de ces méthodes est basé sur la reconnaissance de substances spécifiques (antigènes) par des anticorps. Les anticorps sont produits lorsque le système immunitaire est au contact de molécules étrangères de poids moléculaire important (supérieur à 1000 daltons). Les polluants cibles sont en général des antigènes de poids moléculaire faible. Pour induire une réponse du système immunitaire, ils doivent être greffés à des protéines, molécules plus lourdes. Les anticorps spécifiques sont alors produits par injection de l'ensemble molécule cible - protéine chez un animal (lapin, souris...). Ils sont ensuite récoltés dans le sang de l'animal immunisé puis purifiés [Van Emon J. M. *et al*, 1992; Pillette J. F., 1992; Quelven E. *et al*, 1998]. Les anticorps purifiés sont fixés sur un support solide (tubes ou plaques). Pour doser les HAP, plusieurs composés peuvent être utilisés comme antigènes (tableau 1.15).

| Composé cible | Nom commercial | Référence |
|----------------|--|--------------------------------------|
| phénanthrène | kit PAH-RIS [®] | [McDonald P. P. <i>et al</i> , 1994] |
| | kit PAH Rapid Assay | [documentation technique Ohmicron] |
| anthracène | - | [Quelven E. <i>et al</i> , 1998] |
| fluoranthène | DTECH [®] PAH-Test | [documentation technique Merck] |
| benzo[a]pyrène | kit PAH Rapid Assay (HAP cancérigène) | [documentation technique Ohmicron] |

Tableau 1.15 : HAP choisis comme antigènes pour les kits immunoenzymatiques.

Les étapes successives d'un immunoessai sont décrites en figure 1.7. Les HAP sont extraits des sols par agitation du sol dans du méthanol ou de l'isopropanol. L'extrait est alors incubé avec un premier réactif, le conjugué enzymatique (phase (1)). Ce réactif contient des molécules de polluants liées par covalence à un enzyme. Les molécules « libres » et « marquées » entrent en compétition pour se fixer sur les sites des anticorps (phase (2)). Les tubes sont rincés plusieurs

fois à l'eau pour éliminer les substances non liées aux anticorps et la matrice de l'échantillon. Une solution de révélation contenant un substrat de l'enzyme et un chromogène est introduite (phase (3)). L'enzyme catalyse alors la conversion du substrat en produit; le produit réagit à son tour avec le chromogène pour développer une coloration (phase (4)).

La méthode fait ainsi apparaître une coloration d'intensité inversement proportionnelle à la quantité de substance à analyser présente dans l'échantillon de sol. L'absorbance est appréciée visuellement par comparaison avec des fiches ou mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre de terrain.

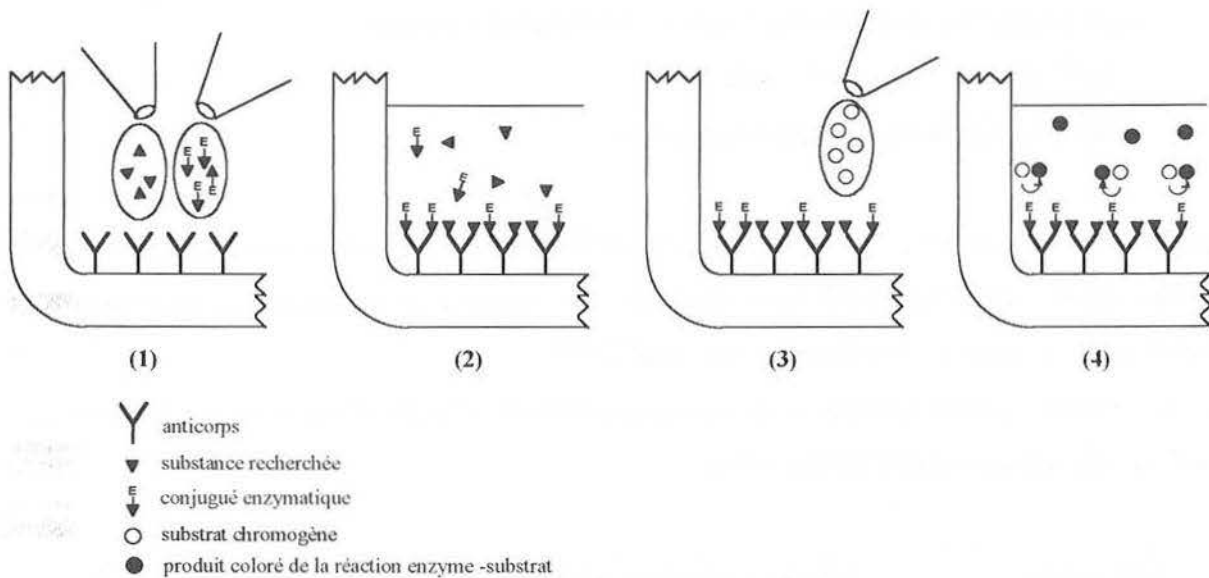


Figure 1.7 : Schéma de fonctionnement d'un test enzymatique par compétition
[d'après Van Emon J. M. *et al*, 1992].

Les tests immunoenzymatiques peuvent être sensibles aux interférences au sein d'une même famille de produits [ADEME, 1997]. En effet, les anticorps développés pour l'analyse des HAP présentent des réactivités croisées avec des molécules de structure similaire (BTEx, acides humiques, hydrocarbures pétroliers) [Quelven E., 1997 ; USEPA, Method 4035, 1996]. La présence de ces composés dans les sols peut contribuer à des réponses positives fausses.

Les tests donnent également de mauvaises réponses pour de fortes concentrations en HAP [ADEME, 1997]. La procédure américaine normalisée conseille de réaliser un test simultanément avec un matériau de référence [USEPA, Method 4035, 1996].

La gamme de mesure varie de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ à 5 mg.L^{-1} de HAP en solution ou de 1 à 25 mg.kg^{-1} dans les sols selon les fournisseurs.

Les capteurs biologiques (biocapteurs)

Les capteurs biologiques sont des outils analytiques composés d'un élément d'identification biologique (biorécepteur) en interface avec un transducteur de signal, le tout étant proportionnel à la concentration d'un composé ou d'un groupe de composés [Rogers K. R. *et al*, 1999 ; ADEME, 1997]. Les tests immunoenzymatiques ne sont donc pas considérés comme des biocapteurs [Van Emon J. M. *et al*, 1992].

Trois mécanismes de reconnaissance biologiques sont utilisés :

- des systèmes biocatalytiques basés sur l'activité d'enzymes,
- de bioaffinité basés sur des anticorps,
- basés sur l'activité de micro-organismes.

Ces systèmes sont couplés avec des transducteurs électrochimiques, optiques ou acoustiques.

Les biocapteurs ont l'avantage d'être réutilisables; l'élément de reconnaissance biologique peut être régénéré et réutilisé [Van Emon J. M. *et al*, 1992].

Les biocapteurs offrent également de larges possibilités d'applications dans le domaine de l'analyse environnementale (tableau 1.16).

| | |
|-------------------------------|--|
| Pesticides | alachlor, triazines, imidazolinones, cyclodiènes, 2,4-D, organophosphates/carbamates, dithiocarbamates, diphenylurées, sulfonylurées |
| Composés organiques | BTEX, chlorobenzoates, formaldéhyde, peroxydes, organonitriles, explosifs, phénols, chlorophénols, cyanide, PCB, <u>benzo[a]pyrène</u> , nitrate, sulfite, <u>naphtalène</u> |
| Métaux lourds | Zn, Hg, Cu, Ni, Ag, Pb, Cr, Co |
| Paramètres biologiques | toxicité, DBO, énumération/identification bactéries |

Tableau 1.16 : Composés pouvant être détectés avec les capteurs biologiques
[d'après Rogers K. R. *et al*, 1999].

Ils sont adaptables à des matrices diverses comme des extraits de sol, des eaux polluées, le sang et l'urine. Certains peuvent opérer par forte concentration de solvant (méthanol, acétonitrile). Des applications envisageables de ces techniques sont le monitoring des eaux souterraines, l'analyse de l'eau potable et l'analyse rapide d'extraits de sols ou de sédiments sur site.

L'USEPA a publié une étude de cas où un biocapteur a été utilisé pour détecter des explosifs dans le sol, l'eau souterraine et des résidus composites [USEPA, 1997].

Quelques limites d'application sont à prendre en compte lors de l'utilisation de ces kits avec extraction des sols. L'efficacité de l'extraction manuelle peut être inférieure à celle obtenue en laboratoire. Elle peut également être diminuée pour des sols de type argileux. Des interférences peuvent également être induites par la matière organique des sols. Des composés non pétroliers extraits peuvent augmenter la réponse du kit.

Les constructeurs conseillent d'effectuer systématiquement un essai à « blanc » avec un sol non pollué provenant du site analysé.

Les choix d'une méthode d'analyse de terrain s'effectuent en tenant compte de plusieurs critères:

- objectif de l'analyse : criblage succinct ou cartographie détaillée,
- pollution identifiée,
- le coût, la durée et la technicité de la méthode,

Le tableau 1.17, adapté de l'USEPA, rassemble les principales caractéristiques des méthodes d'analyse de terrain pour les hydrocarbures et les HAP [USEPA, 1997]. Ce tableau permet de choisir une méthode appropriée.

| Méthode | Matrice ¹ | | | Composés testés ² | Niveau de qualité des données ³ | Temps d'analyse | Coût par échantillon ⁴ | Niveau de technicité | Limitations |
|------------------------------|----------------------|---|---|------------------------------|--|-------------------------------|-----------------------------------|----------------------|---|
| | S | G | L | | | | | | |
| Tube de détection | | ✓ | ✓ | > 100 composés spécifiques | 1A / 1B | 5 à 15 min | 50 - 170 F | faible | Réactivités croisées importantes |
| Détecteurs à fibres optiques | | ✓ | ✓ | COV et COSV | 1A / 1B | 3 à 5 min | < 5 - 60 F | faible | Ne mesure pas de composés spécifiques |
| Kits colorimétriques | ✓ | | ✓ | HC aromatiques | 1A / 1B | 10 à 20 min | 110 - 270 F | faible - moyen | Les couleurs peuvent être difficiles à distinguer |
| Méthodes TOV avec FID/PID | ✓ | ✓ | ✓ | COV | 1A / 1B | 1 à 30 min | < 5 - 60 F | faible - moyen | Ne mesure pas de composés spécifiques |
| Kits turbidimétriques | ✓ | | | HC totaux | 1B | 15 à 20 min (25 par heure) | 50 - 100 F | faible - moyen | - |
| Kits immuno - enzymatiques | ✓ | | ✓ | BTEX, HAP, HC totaux | 1B | 30 à 45 min (5 à 8 par heure) | 130 - 380 F | moyen | Les réactivités croisées affectent l'interprétation |
| Détecteurs IR portable | ✓ | | ✓ | HC totaux | 2 | 5 à 20 min | 30 - 200 F | moyen | COV non précisément mesurés |
| GC de terrain | ✓ | ✓ | ✓ | COV et COSV | 2 / 3 | 10 à 60 min ⁶ | 130 - 450 F | moyen - élevé | technicien expérimenté |

avec:

¹ S: sol, G: gaz du sol, L: eau.

² HC : hydrocarbures, COV : composés organiques volatils, COSV : composés organiques semi - volatils, BTEX : benzène, toluène, éthylbenzène, o/p xylènes,

³ Les coûts incluent les frais d'investissement et des fournitures, excluent le temps de travail,

⁴ Niveaux de qualité des données définis par l'USEPA et détaillés ci-après.

⁵ Utilisés en batch.

⁶ Une durée plus importante correspond à une méthode de préparation de haute qualité.

Tableau 1.17 : Comparaison des différentes méthodes d'analyses des hydrocarbures (HAP) sur le terrain [d'après USEPA, 1997].

L'USEPA a défini une classification des méthodes analytiques selon des niveaux de qualités des données. Les niveaux 1A et 1B correspondent à des méthodes de criblage de la pollution. Les méthodes 1A fournissent une approche qualitative (présence de groupes de contaminants) alors que les méthodes 1B fournissent une approche semi quantitative (ordres de grandeur de la pollution). Les méthodes 2 fournissent des données quantitatives plus précises qui permettent une cartographie plus détaillée du site. Les méthodes de niveau 3 sont des méthodes normalisées qui procurent les données les plus fiables; elles sont utilisées pour réaliser un suivi « réglementaire » d'un site [d'après USEPA, 1997].

L'ensemble de ces méthodes est conçu pour le dosage des hydrocarbures totaux (aromatiques ou non) dans les sols. Peu sont adaptables à l'estimation des HAP, excepté les tests turbidimétriques et les kits immunoenzymatiques. Il apparaît nécessaire de développer une méthode rapide de caractérisation des HAP plus spécifique (par rapport aux hydrocarbures totaux), simple (pas de réaction de dérivation) et fiable (interférences minimales).

1.3- OBJECTIFS DE L'ETUDE

Nous avons vu dans les chapitres précédents que les HAP sont des composés toxiques pour l'homme et l'environnement, et que du fait de l'industrialisation, il existe de nombreux sites ou friches industrielles pollués par des HAP. Avant de définir si une réhabilitation s'avère indispensable, un diagnostic du site doit être établi. Dans cette phase de caractérisation, un dosage des polluants est réalisé. Par ailleurs, lors de la réhabilitation d'un site, il est également nécessaire de suivre la dépollution dans le temps d'où l'obligation de réaliser une série d'analyses.

Pour quantifier les HAP, les méthodes analytiques existantes sont soit de type laboratoire (chromatographies) soit de type terrain avec les kits immunoenzymatiques et colorimétriques. Au laboratoire, ces mesures sont longues à mettre en œuvre, coûteuses et demandent une technicité certaine. Côté terrain, les kits nécessitent une étape de réaction intermédiaire; de plus, les données fournies sont soit globales, soit semi-quantitatives.

Il est donc nécessaire de pouvoir disposer d'un outil de mesure **rapide, simple et peu coûteux** afin d'effectuer un diagnostic initial ou de suivre une dépollution. Dans cette optique, la spectrophotométrie UV pourrait être une bonne méthode de caractérisation puisque d'une part, les HAP ayant un caractère aromatique, ils absorbent dans le domaine UV-visible et d'autre part, cette méthode a fait ses preuves dans de nombreux domaines [El Khorassani H., 1998 ; Roig B., 1999 ; Vaillant S., 2000].

La spectrophotométrie UV est une technique d'analyse simple et rapide en comparaison de ces méthodes conventionnelles. Elle bénéficie d'un temps d'acquisition du spectre très court. Des méthodes d'exploitation des spectres sont multiples et performantes (Beer-Lambert, dérivées, déconvolution).

L'objectif de cette étude est de proposer une méthode de caractérisation rapide des sols contaminés par des HAP par spectrophotométrie UV. Il faut entendre par caractérisation :

- une estimation de la pollution globale en HAP (teneur, distribution par famille de cycles), voire des HAP individuels,
- une prédiction du comportement de cette pollution dans l'environnement par la définition d'un indice d'évolution de la contamination dans les conditions naturelles.

Cette méthodologie a été développée au laboratoire puis transposée sur le terrain sous la forme d'un kit de caractérisation rapide des sols pollués par des HAP.

CHAPITRE II

CHAPTER II

CHAPITRE 2 - METHODOLOGIE DE CARACTERISATION PROPOSEE

2.1- L'ETUDE DES HAP PAR SPECTROPHOTOMETRIE UV

2.1.1- La spectrophotométrie UV

La spectrophotométrie ultraviolette (200-350 nm) est basée sur l'absorption du rayonnement lumineux par la matière. Cette absorption est occasionnée par un transfert d'énergie du rayonnement vers la structure électronique de la molécule.

Cette énergie (E) dépend de la fréquence du rayonnement (ν) et est quantifiée par la relation suivante :

$$E = h \cdot \nu$$

où h est la constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s) et ν la fréquence de la radiation (s^{-1}).

En terme de longueur d'onde (λ) et de nombre d'onde ($\bar{\nu}$), E est donnée par :

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \bar{\nu}$$

où c est la vitesse de la lumière ($3,00 \cdot 10^8$ m.s⁻¹), λ est la longueur d'onde (m) et $\bar{\nu}$ est le nombre d'onde (m⁻¹).

L'énergie du photon est absorbée si elle est égale à la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité de la molécule. Pour les rayonnements ultraviolets et visibles, l'excitation implique la transition d'un électron d'une orbitale de basse énergie à une

orbitale d'énergie plus élevée. Les types de transition électroniques sont représentés dans la figure 2.1.

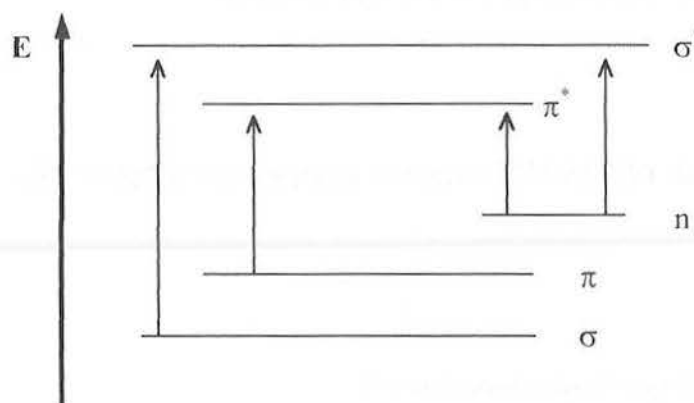


Figure 2.1 : Schéma énergétique des transitions électroniques [d'après Görög S., 1995].

L'absorption dans l'ultraviolet se traduit par des bandes d'absorption caractéristiques des transitions électroniques mises en jeu. Généralement, il s'agit des transitions concernant les électrons des orbitales moléculaires non-liantes n ou π qui après excitation, peuvent occuper des orbitales antiliantes π^* . En effet, les transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$ demandent une énergie très importante et s'observent dans l'ultraviolet lointain (domaine de longueur d'onde inférieur à 200 nm) [Görög S., 1995].

Par la suite, nous parlerons abusivement de spectre UV alors que certains hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) absorbent au-dessus de 350 nm (350-400 nm).

2.1.2- Relation structure des HAP / spectre UV

Les molécules aromatiques possèdent une structure électronique particulière. Le cycle benzénique est caractérisé par la présence de trois doublets π délocalisés sur l'ensemble des six liaisons. Cette délocalisation, parfaitement symétrique lui procure une grande stabilité. Ce profil « aromatique » se retrouve dans les hydrocarbures polycycliques alternants.

Le spectre du benzène présente trois bandes d'absorption spécifiques causées par l'excitation des électrons π . Dans l'UV lointain, une bande de forte intensité ($\epsilon = 68000$) se situe vers 185 nm; elle est appelée bande β d'après la nomenclature de Clar. Dans l'UV proche, le spectre présente une bande p autour de 200 nm ($\epsilon = 8800$) et une bande α entre 230 et 270 nm, de faible intensité ($\epsilon = 250$) [Perkampus H.-H., 1992 ; Görög S., 1995]. Les caractéristiques précédentes, établies en milieu solvant, sont peu modifiées en milieu aqueux (mêmes longueurs d'onde d'absorption maximales, ϵ plus faibles dues à un élargissement des bandes), comme le montre la figure 2.2. La bande p est attribuée au système de trois doubles liaisons cycliques conjuguées. La structure fine de la bande α provient des sous-niveaux de vibration accompagnant les transitions électroniques [Silverstein R. M. *et al*, 1968 ; Perkampus H.-H., 1992 ; Görög S., 1995].

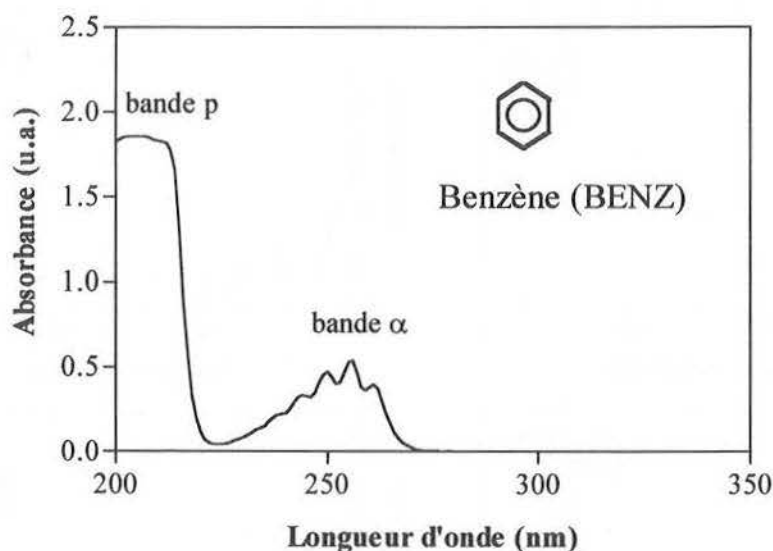


Figure 2.2 : Spectre UV du benzène dans l'eau (concentration de 400 mg.L⁻¹).

Les spectres des HAP, homologues supérieurs du benzène, seront discutés à partir du spectre de ce dernier, à partir de solution en milieu solvant.

Pour chaque HAP, le spectre UV dans l'acétonitrile a été réalisé à une concentration de 5 mg.L⁻¹. Les figures suivantes (2.2, 2.3, 2.4 et 2.5) rassemblent l'ensemble de ces spectres classés en fonction du nombre de cycles dans la molécule.

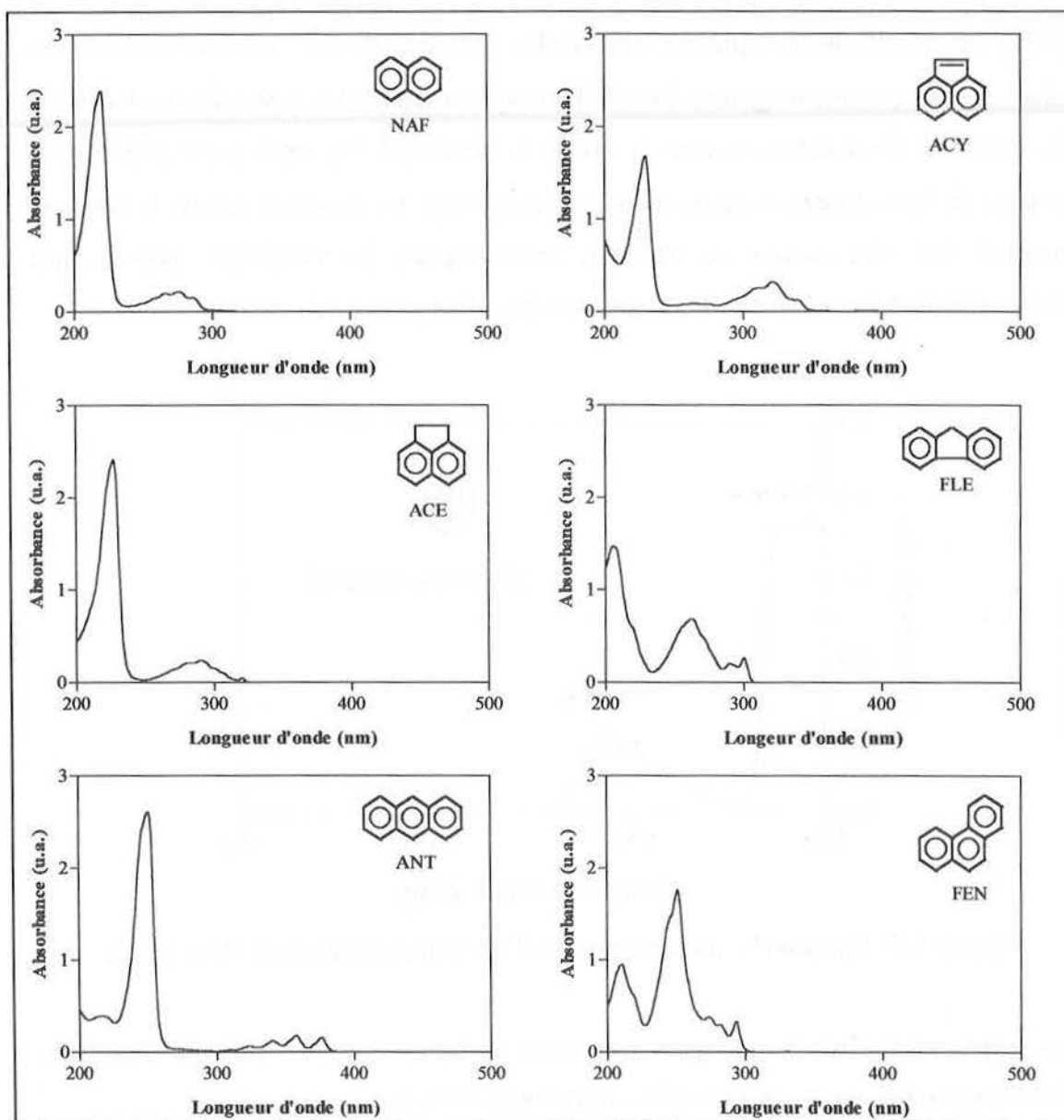


Figure 2.3 : Spectres UV des HAP à 2 et 3 cycles dans l'acétonitrile.

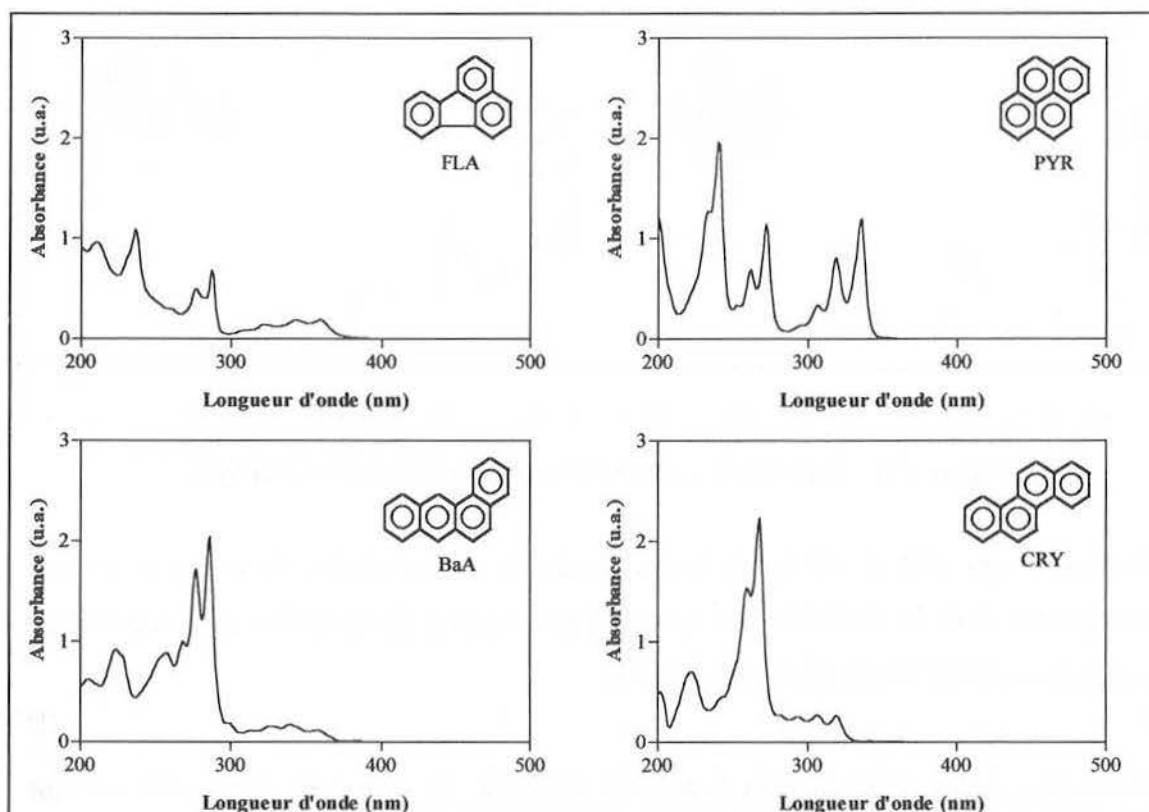


Figure 2.4 : Spectres UV des HAP à 4 cycles dans l'acétonitrile.

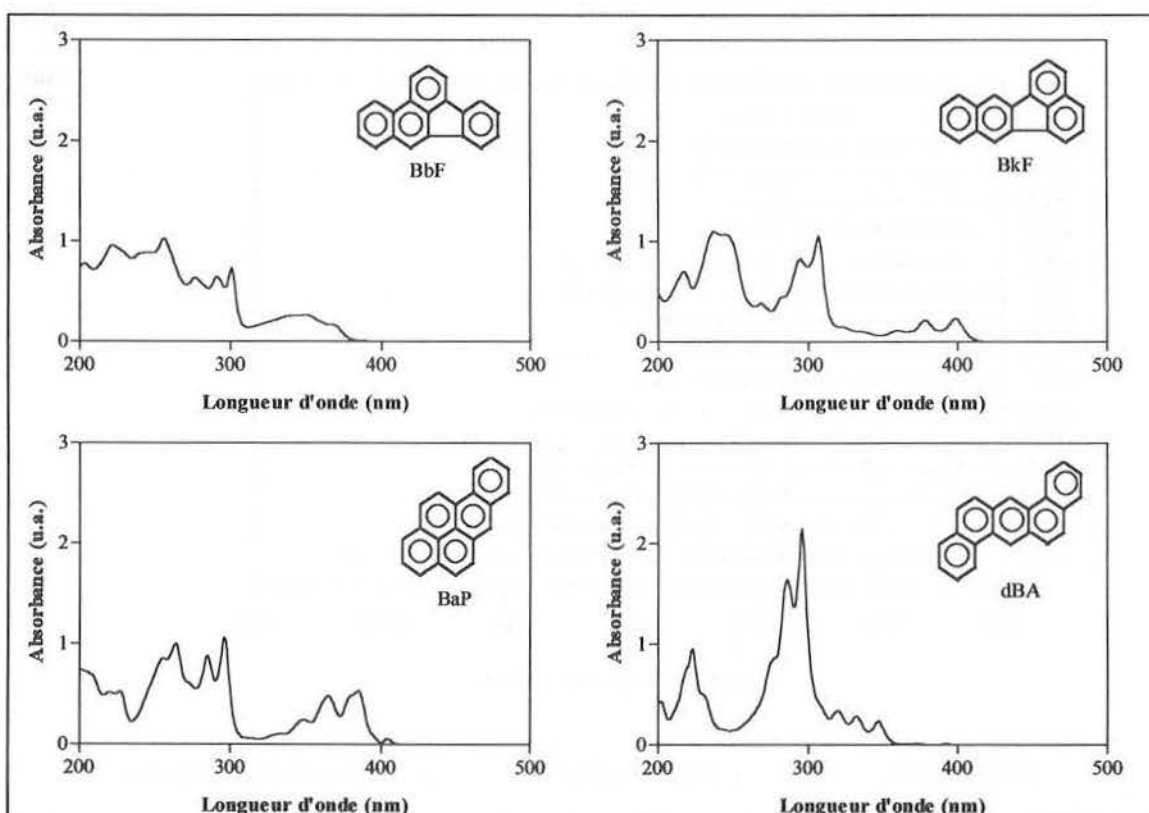


Figure 2.5 : Spectres UV des HAP à 5 cycles dans l'acétonitrile.

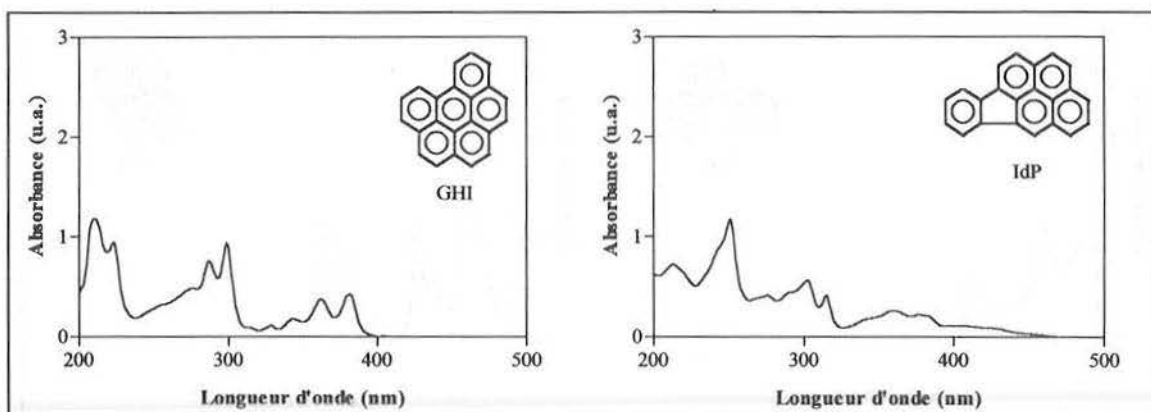


Figure 2.6 : Spectres UV des HAP à 6 cycles dans l'acétonitrile.

On observe que l'allure des spectres des HAP dépend du nombre de cycles et de leur arrangement dans la molécule. Le spectre présente une structuration plus importante pour les composés lourds (figures 2.5 et 2.6).

Le domaine d'absorption de cette famille de molécules se situe entre 200 et 460 nm. On remarque qu'un domaine de longueurs d'onde est commun à tous les HAP : il s'étend de 200 à 350 nm (figure 2.7).

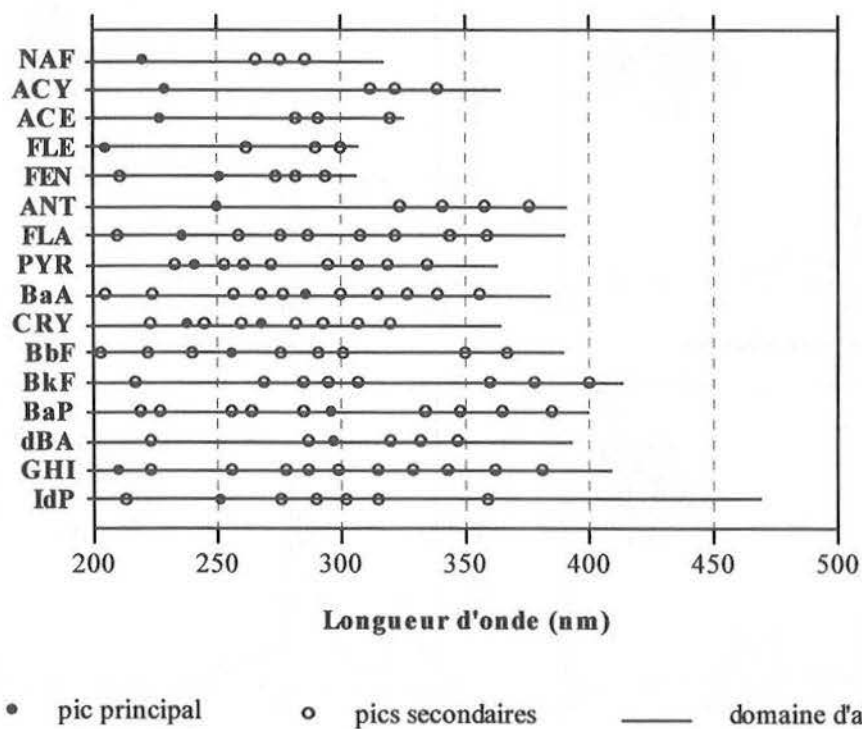


Figure 2.7 : Domaines d'absorption des HAP dans l'acétonitrile.

Il est à noter que tous les HAP étudiés présentent une absorption plus ou moins intense autour de 250-260 nm. Au-delà de 350 nm, seuls quelques composés absorbent : l'anthracène, le fluoranthène, le benzo[g,h,i]pérylène, le benzo[b]fluoranthène, le benzo[k]fluoranthène, le benzo[a]pyrène et le dibenzo[a,h]anthracène. Ce sont, à l'exception de l'anthracène, des HAP lourds.

Le tableau 2.1 regroupe les caractéristiques principales des spectres des HAP (longueur d'onde du pic d'absorption principal et absorptivité correspondante).

| HAP | Nombre de cycles (aromatiques et non aromatiques) | Longueur d'onde (nm) | ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹) |
|-------------------------|---|----------------------------|--|
| (Benzène) | 1 | 200 | 9000 |
| Naphtalène | 2 | 220 | 61720 |
| Acénaphthylène | 3 (2+1) | 229 | 51350 |
| Acénaphène | 3 (2+1) | 227 | 74450 |
| Fluorène | 3 (2+1) | 205 | 49035 |
| Phénanthrène | 3 | 251 | 62990 |
| Anthracène | 3 | 251 | 93145 |
| Fluoranthène | 4 (3+1) | 236 | 44420 |
| Pyrène | 4 | 241 | 80135 |
| Benzo[a]anthracène | 4 | 286 | 83830 |
| Chrysène | 4 | 268 | 106155 |
| Benzo[b]fluoranthène | 5 (4+1) | 256 | 52030 |
| Benzo[k]fluoranthène | 5 (4+1) | 238 | 57780 |
| Benzo[a]pyrène | 5 | 297 | 53490 |
| Dibenzo[a,h]anthracène | 5 | 297 | 111170 |
| Benzo[g,h,i]pérylène | 6 | 210 | 65500 |
| Indéno[1,2,3-c,d]pyrène | 6 (5+1) | 251 | 64500 |

Tableau 2.1 : Caractéristiques des principaux pics d'absorption des HAP.

En comparant les spectres UV des HAP et celui du benzène, on remarque une tendance générale de déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes (effet bathochrome) et une augmentation de l'intensité de ces bandes (effet hyperchrome) lorsque le nombre de cycles croît (figure 2.8). Pour mieux comparer ces spectres, la figure 2.8 est représentée en échelle logarithmique.

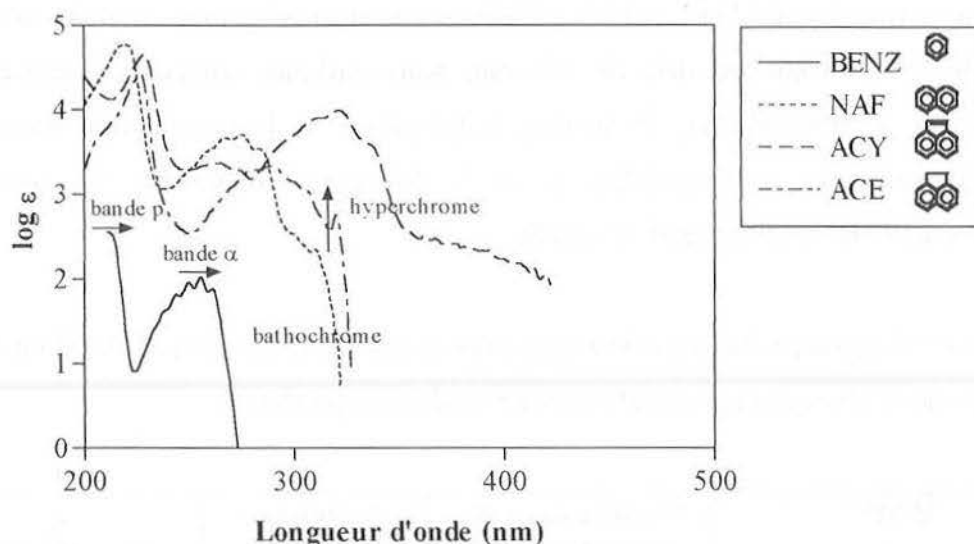


Figure 2.8 : Effets bathochromes et hyperchromes à partir du noyau aromatique de base.

Lorsque le système des électrons π est étendu par ajout d'un ou de deux noyaux aromatiques arrangés de façon linéaire (naphtalène, anthracène), on observe un effet bathochrome important sur l'ensemble des trois bandes β , p et α (figure 2.9). La délocalisation des électrons π est plus importante dans un même plan, l'excitabilité de ces électrons est augmentée et les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ sont moins énergétiques.

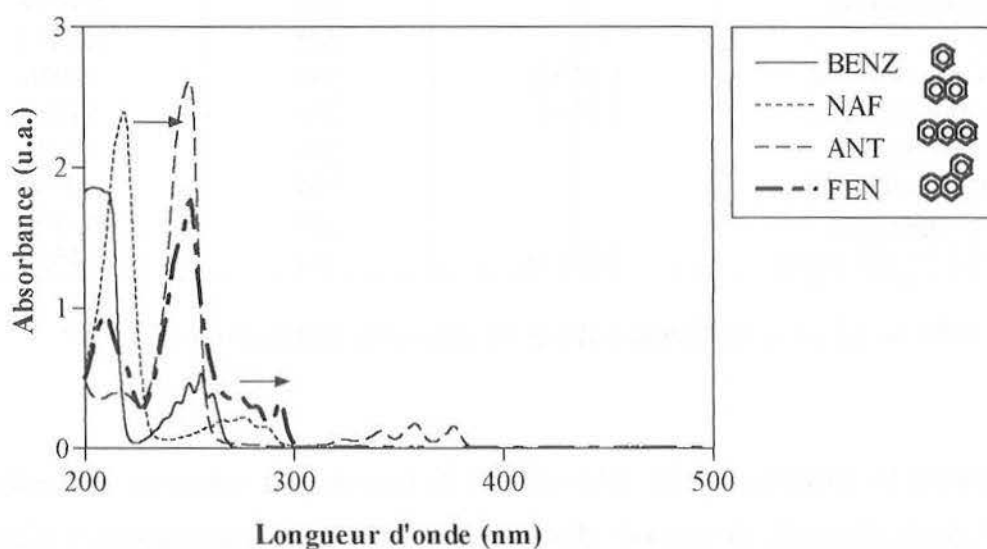


Figure 2.9 : Effet bathochrome à partir du benzène.

Cet effet bathochrome est observé dans une moindre mesure avec le phénanthrène, isomère de l'anthracène qui possède une structure angulaire.

Afin d'évaluer l'influence de l'ajout d'un cycle aromatique en position angulaire, il est intéressant de comparer les spectres UV de l'anthracène et du benzo[a]anthracène par analogie au couple naphthalène / phénanthrène. On note également un effet bathochrome moins intense pour le HAP à structure angulaire. Le cas du dibenzo[a,h]anthracène confirme cette tendance, qui est accompagnée d'un effet hypsochrome (figure 2.10).

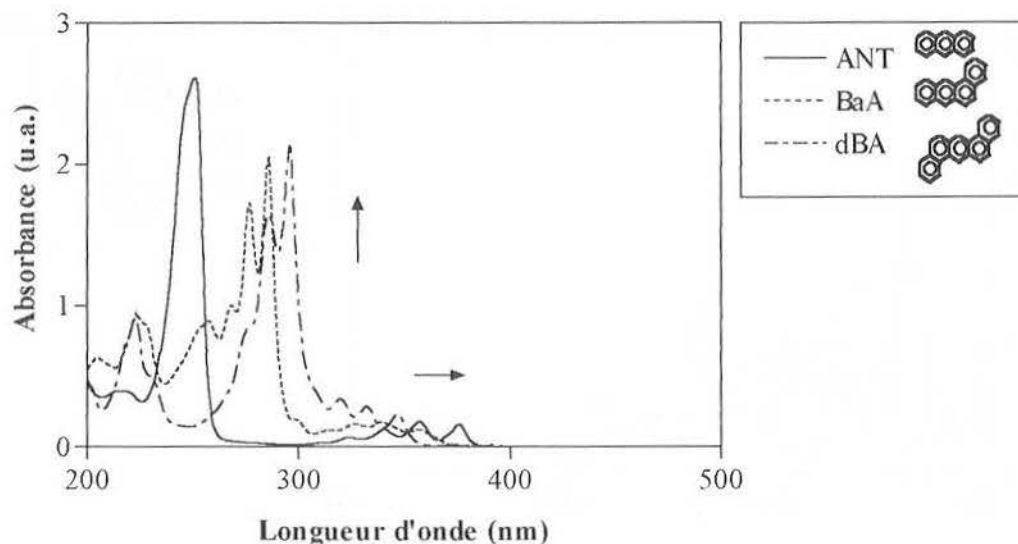


Figure 2.10 : Effet bathochrome à partir de l'anthracène.

Le spectre du chrysène (ajout de deux noyaux aromatiques accolés en position angulaire) peut être comparé respectivement à ceux du naphthalène et du phénanthrène. Un effet bathochrome continu est observé (figure 2.11).

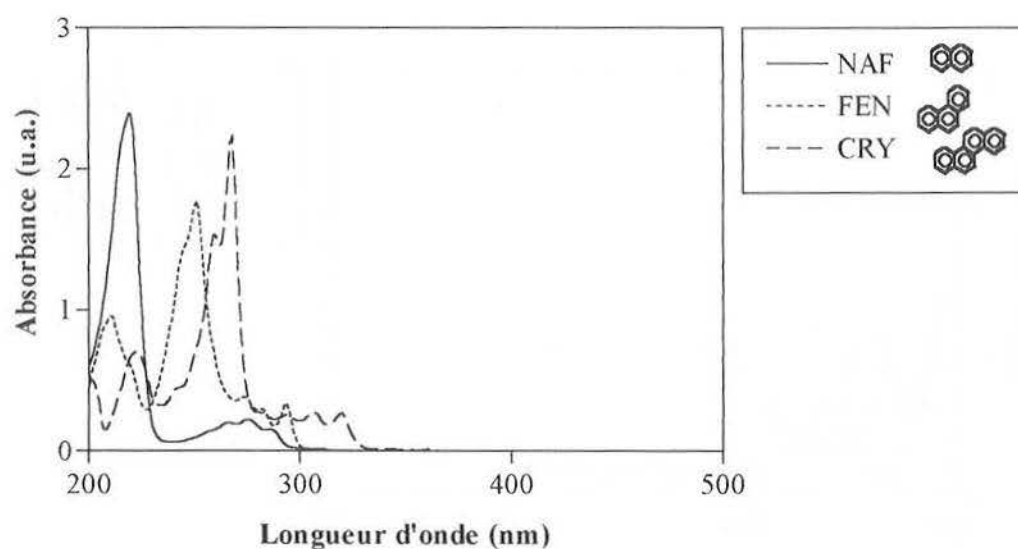


Figure 2.11 : Effet bathochrome à partir du naphthalène.

Une structure en amas, plus ramassée, telle que celle du pyrène ou du benzo[g,h,i]pérylène, conduit à des spectres plus structurés avec un effet bathochrome lorsque le nombre de cycles augmente (de 4 à 6 cycles). Le benzo[a]pyrène possède un noyau aromatique en position angulaire par rapport au pyrène. Des effets bathochromes et hypsochromes sont observés pour l'ensemble des bandes β , p et α (figure 2.12).

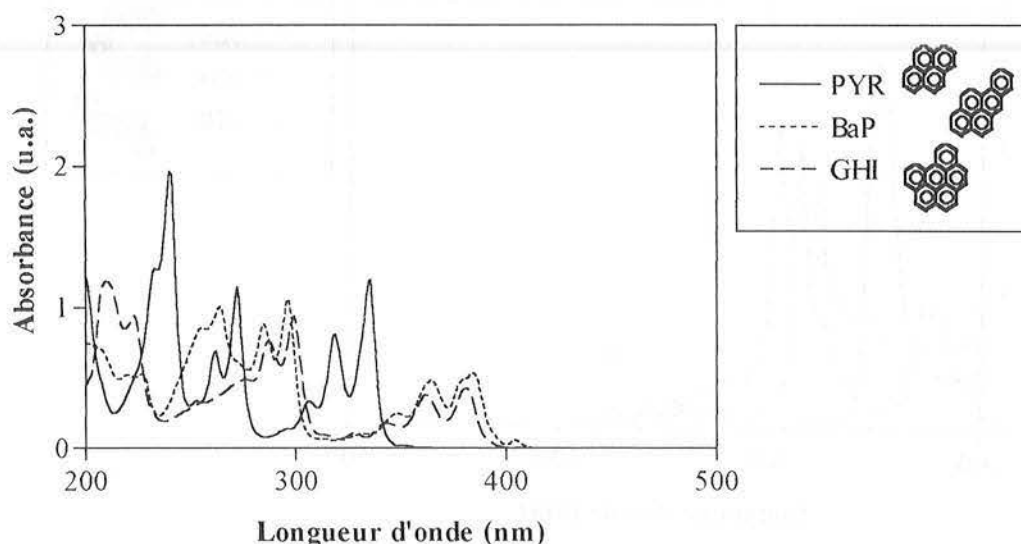


Figure 2.12 : Effet bathochrome à partir du pyrène.

Lorsqu'un cycle à cinq atomes de carbone est présent dans la molécule d'un HAP, le spectre UV correspondant est, de façon générale, de plus faible intensité (figure 2.13). Un effet bathochrome est noté lorsque le nombre total de noyaux augmente.

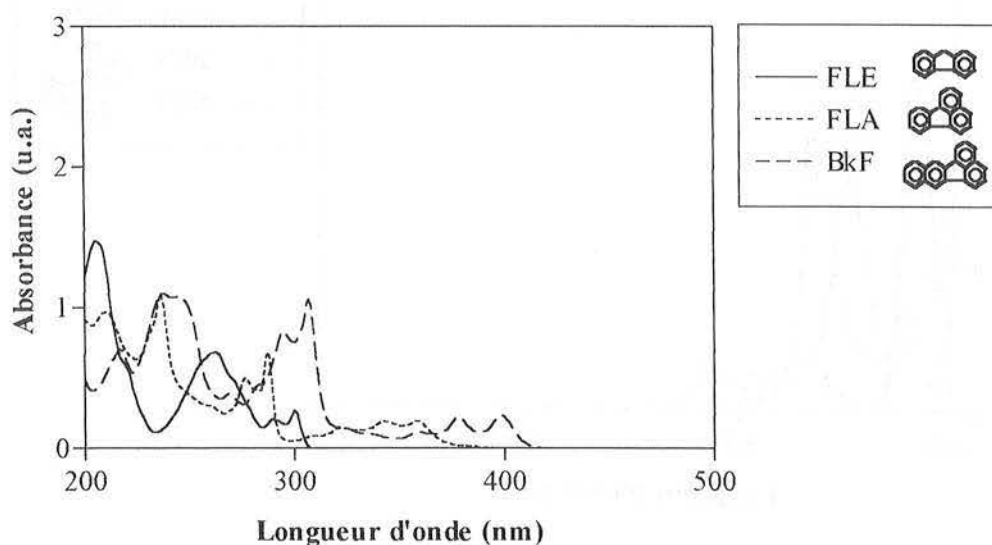


Figure 2.13 : Spectres UV de HAP comportant un cycle à 5 atomes de carbone.

En conclusion, l'examen des spectres UV permet de relever des tendances générales selon le caractère aromatique des molécules de HAP :

- lorsque la chaîne aromatique s'agrandit dans la molécule, un effet bathochrome est observé,
- un effet hyperchrome est noté lorsque les cycles aromatiques sont moins condensés,
- la présence d'un cycle à cinq atomes de carbone dans la molécule induit un effet bathochrome.

2.1.3- Méthodes d'exploitation des spectres UV

La chimie analytique utilise souvent la spectrophotométrie UV - visible comme méthode de dosage de composés notamment par colorimétrie. Le principe du dosage fait appel à la loi de Beer-Lambert qui établit une relation de proportionnalité entre l'absorbance mesurée à une longueur d'onde donnée et la concentration du composé étudié :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

avec : A l'absorbance mesurée, ε l'absorptivité ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), C la concentration ($mol \cdot L^{-1}$), l la longueur du trajet optique (cm), I_0 et I les intensités lumineuses du faisceau monochromatique mesurées avant et après absorption.

L'utilisation de la spectrophotométrie UV connaît beaucoup de développements pour la mesure de la qualité de l'eau. Des méthodes originales d'exploitation des spectres ont été mises au point qui permettent l'évaluation de paramètres globaux de la pollution organique (DCO, DBO,...) et l'estimation de composés spécifiques (phénols, nitrates,...) [Thomas O. et *al*, 1993]. Le tableau 2.2 résume l'évolution de ces méthodes.

| Méthode | Principe | Applications |
|-------------------|--|---|
| Corrélations | Absorptiométrie à 1 ou 2 longueurs d'onde | DCO |
| Dérivée | Mesure sur spectre dérivé (seconde par exemple) | Phénols |
| Multicomposants | Additivité de la loi de Beer-Lambert | Mélange de composés purs |
| Polynomiale | Modélisation des interférences | Chrome |
| Semi-déterministe | Déconvolution avec des spectres de produits purs et de spectres déterminés expérimentalement | DCO, DBO, COT, nitrates, détergents, métaux |

Tableau 2.2 : Evolution des méthodes d'exploitation des spectres UV
[d'après Thomas O., 1995].

Les méthodes les plus simples utilisent la mesure d'absorbance à une ou plusieurs longueurs d'onde. Elles ne permettent cependant pas de prendre en compte les nombreuses interférences présentes dans un effluent complexe. Des méthodes plus robustes ont donc été développées pour modéliser mathématiquement leur effet, comme la méthode polynomiale ou la méthode semi-déterministe [Thomas O. et *al*, 1996]. Cette dernière est basée sur une approche multicomposant et utilise la déconvolution spectrale.

La déconvolution spectrale repose sur une procédure de calcul matriciel. Chaque spectre est considéré comme la somme pondérée de spectres de référence qui peuvent être des spectres de solutions étalons ou des spectres réels acquis par sélection statistique. Ainsi, un spectre d'un mélange inconnu S_U est restitué par une combinaison linéaire de ces spectres de références $S_{réf.}$.

$$S_U = \sum_{i=1}^p \alpha_i \cdot S_{réf.} \pm e$$

avec : α_i le coefficient de contribution du spectre i et e l'erreur de restitution.

La qualité de restitution du spectre est appréciée par le calcul de l'erreur quadratique E_t :

$$E_t = \sum_{i=1}^q e(\lambda_i)^2$$

où e est, pour la longueur d'onde λ , la différence entre l'absorbance mesurée et l'absorbance restituée.

Le nombre de spectres de référence utilisés pour ces calculs est limité à 7 et ces spectres doivent être indépendants d'un point de vue mathématique.

L'utilisation de ces méthodes a été développée pour l'analyse des HAP en milieu organique.

2.2- METHODES DEVELOPPEES

L'analyse des sols par spectrophotométrie UV se déroule en trois étapes. Le sol est d'abord prétraité puis extrait par sonication dans l'acétonitrile. Après centrifugation de l'extrait, le surnageant est analysé par spectrophotométrie UV. En parallèle, des déterminations par chromatographie liquide (méthode de référence préconisée par la norme NF ISO 13877) sont réalisées. L'appareillage utilisé est un système Waters 600 qui comprend une pompe à gradient. La détection est assurée par un détecteur spectrophotométrique Varian 2550 réglé à une longueur d'onde de 254 nm. Le détail de la procédure HPLC est proposé en annexe 2.

2.2.1- Echantillonnage et prétraitement de l'échantillon de sol

Les sols étudiés proviennent de sites industriels pollués, et non de sols reconstitués. Les techniques de prélèvement utilisées sont un sondage à la tarière ou à la pelle mécanique (pour des prélèvements en surface et en profondeur) et une prise d'échantillon manuelle avec une pelle pour les terres déjà excavées. Les quantités prélevées varient selon les cas de 5 à 20 kg. L'échantillonnage des sols est réalisé au laboratoire selon le schéma proposé en figure 2.14.

A partir d'un échantillon initial de 10 kg, 5 à 6 kg de sol sont prélevés et émottés grossièrement. Les gravats de taille importante (plus de 5 cm) sont retirés. Après tamisage à 4 mm et homogénéisation manuelle, environ 2 kg de sol sont obtenus et placés dans des bocaux de verre. Ces échantillons de sol sont stockés dans une chambre froide à 4 °C. Ils sont ensuite utilisés pour mesurer le pH, l'humidité et la perte au feu et également pour réaliser les essais de traitabilité biologique. La partie de sol dont le diamètre des particules est supérieur à 4 mm est écartée puisqu'il a été montré que les HAP sont principalement adsorbés sur les particules fines d'un sol.

Pour quantifier les teneurs en HAP, un traitement supplémentaire est nécessaire : broyage puis tamisage à 0,5 mm avant extraction.

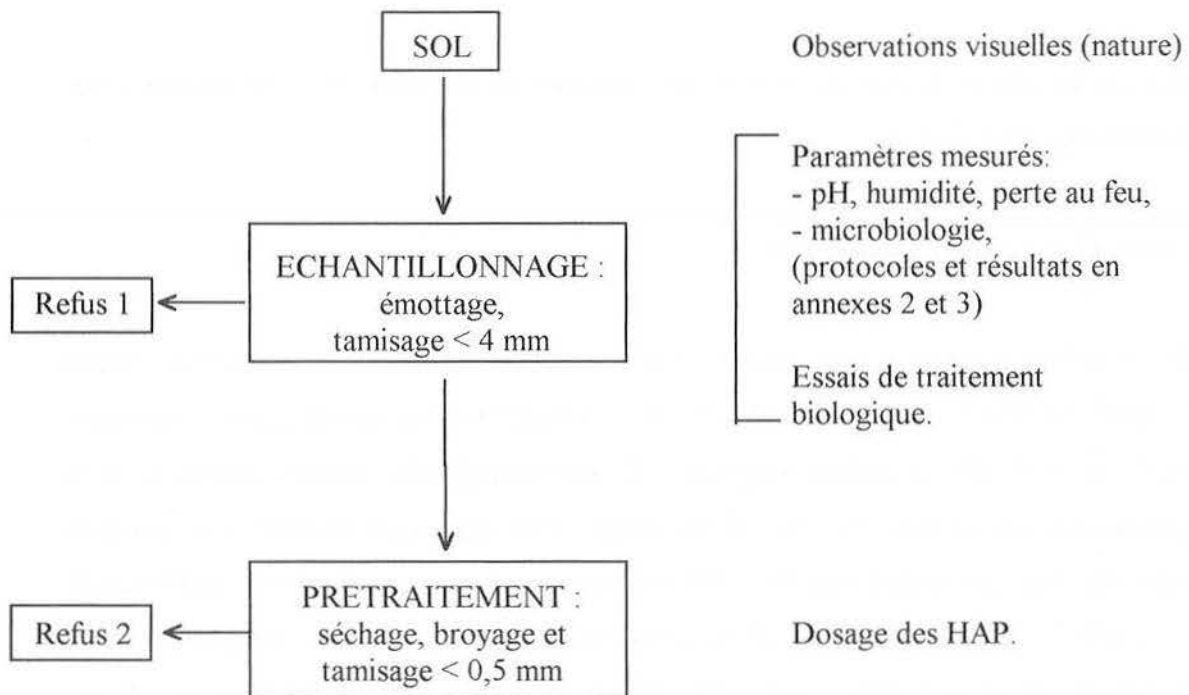


Figure 2.14 : Schéma de préparation des sols avant analyse.

Cette étape de prétraitement de l'échantillon s'inspire de la norme NF X 31-101 qui fixe les conditions de préparation d'échantillons de terre pour analyse physico-chimique [AFNOR, 1996]. L'échantillon de sol (10 g), réparti dans une barquette en aluminium, est d'abord séché pendant 48 heures, à température ambiante, sous une hotte réservée à cet usage. Le sol est ensuite broyé manuellement à l'aide d'un système mortier-pilon en agate, puis tamisé à 0,5 mm (tamis Tamisor en acier inox, maille : 0,5 mm, NF-X-11-504). La fraction de sol écartée, appelée refus, est pesée.

2.2.2- Protocole d'extraction

Dans cette phase de l'étude, toutes les analyses de contrôle ont été réalisées par chromatographie liquide.

Choix du solvant : l'acétonitrile

Des études comparatives ont montré que l'acétonitrile est un solvant capable d'extraire les HAP [Chen S. C. *et al*, 1996; Noël L. *et al*, 1996]. De plus, ce solvant est compatible avec les méthodes d'analyse utilisées : la chromatographie liquide (HPLC) et la spectrophotométrie UV. En effet, il est adapté à la spectrophotométrie UV puisqu'il n'absorbe pas dans le domaine 200 - 500 nm (transparent à partir de 190 nm) [Rosset R. *et al*, 1982]. L'utilisation de ce solvant évite les étapes de purification nécessaires avant la chromatographie [Noël L. *et al*, 1996]. La durée globale de l'analyse d'un sol est ainsi diminuée.

Choix de la méthode d'extraction : la sonication.

L'extraction par soxhlet est la méthode choisie par la norme NF ISO 13877 pour réaliser le dosage des HAP dans un sol pollué, la durée de l'extraction varie entre 4 et 8 heures selon le type de sol. La sonication est une méthode d'extraction des composés plus rapide. Elle fait l'objet d'une procédure normalisée aux Etats-Unis [USEPA, Method 3550B].

L'échantillon de sol prétraité est extrait 1 heure à 35°C par sonication (1 g de sol pour 10 ml d'acétonitrile). Pour nos essais, un bain à ultrasons Bransonic 2210 (Branson, 47 kHz, 70 W) a été utilisé. Les dimensions de la cuve (240×140×100 cm) permettent d'extraire 8 à 10 échantillons simultanément. L'étape de séparation sol - extrait est réalisée par centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse Hettig de type Mikroliter 221 (15

min, 13000g). Le surnageant est ensuite récupéré et dilué à 10 ml avec le solvant d'extraction.

La sonication d'un mélange étalon des 16 HAP dans les conditions de l'extraction (1 heure, 35 °C) n'a révélé aucun changement de composition, ce qui est normal puisque la sonde d'ultrasons n'est pas en contact avec la solution et ne produit pas de réactions parasites.

Des expériences préliminaires ont été menées sur plusieurs échantillons de sol de nature et de pollution en HAP différentes (tableau 2.3) pour déterminer l'efficacité et la reproductibilité de l'extraction par sonication. Les résultats présentés sont obtenus par analyse HPLC après extraction par sonication (1 heure, 35°C).

| Référence | Nature | Concentration globale en HAP (g.kg ⁻¹) |
|-----------|-----------------|--|
| sol n°1 | argileuse | 6,54 |
| sol n°2 | argileuse | 4,81 |
| sol n°3 | sableuse | 4,53 |
| sol n°4 | argileuse | 3,60 |
| sol n°5 | sableuse | 4,01 |
| sol n°6 | argileuse | 1,59 |
| sol n°7 | argileuse | 0,45 |
| sol n°8 | argileuse | 0,03 |
| sol n°9 | argileuse | 6,15 |
| sol n°10 | argileuse | 0,03 |
| sol n°11 | sableuse | 43,28 |
| sol n°12 | argileuse | 2,49 |
| sol n°13 | argileuse | 6,88 |
| sol n°14 | argileuse | 8,73 |
| sol n°15 | argileuse | 0,57 |
| sol n°16 | sableuse | 8,96 |
| sol n°17 | argileuse | 10,38 |

Tableau 2.3 : Caractéristiques des sols testés.

• Comparaison efficacité soxhlet / sonication

L'appareillage d'extraction par soxhlet est constitué d'un ballon de 500 ml en verre (pyrex), surmonté d'une cartouche de soxhlet en céramique de 200 ml et d'un réfrigérant à serpentin. L'extraction utilise une quantité de 20 g de sol pour 200 ml d'acétonitrile. Le thermostat du chauffe-ballon est réglé pour obtenir des cycles d'extraction de 15 à 20 minutes. La durée globale de l'extraction est fixée à 8 heures à partir du premier cycle.

Les résultats de la comparaison sonication - soxhlet sur 8 échantillons de sols de nature et de pollution en HAP différentes sont présentés dans la figure 2.15.

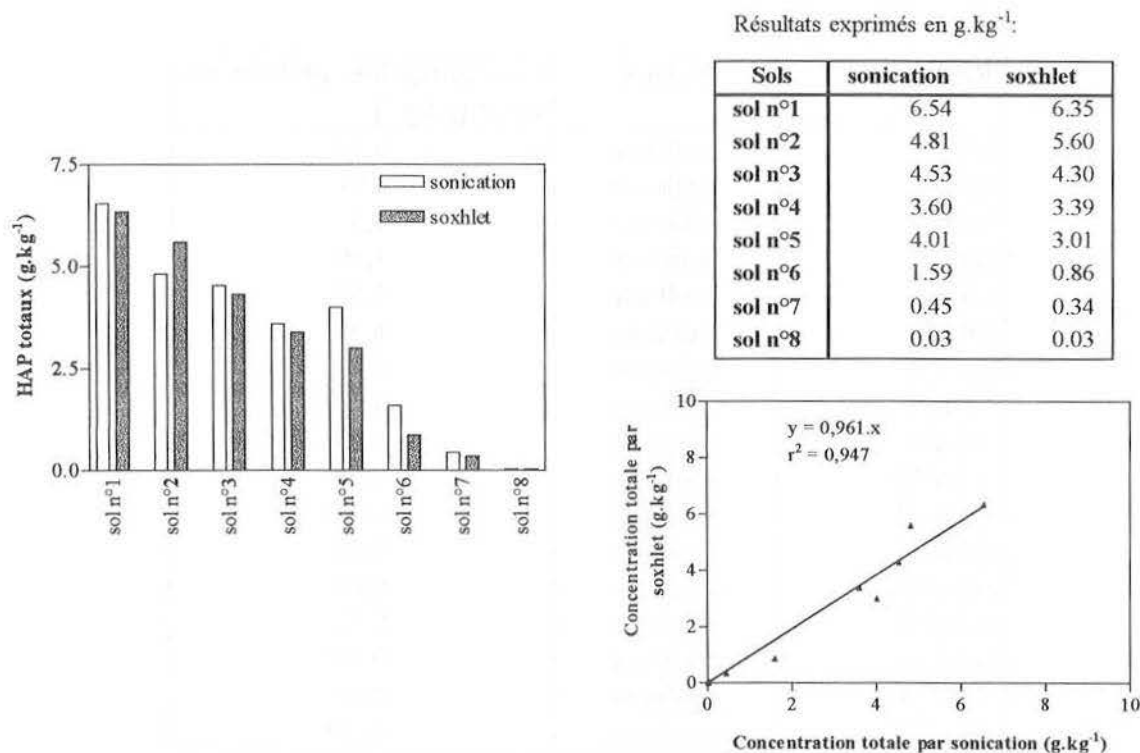


Figure 2.15 : Comparaison efficacité extraction par sonication (1 heure) et par soxhlet (8 heures).

On constate que, dans la majorité des cas, l'extraction par sonication est légèrement plus efficace que celle par soxhlet. Il existe une corrélation significative entre les teneurs en HAP obtenues par extraction par soxhlet et par sonication ($r^2 = 0,95$).

• Influence du temps de sonication

Des essais ont également été menés pour déterminer une durée optimale de sonication. Pour cela, quatre types de sol (sols n°10, 11, 12 et 13) ayant des teneurs très différentes en HAP ont été extraits pendant 5, 15, 30 et 60 min. La durée de référence est de 1 heure. Les résultats de cette étude sont présentés en figure 2.16.

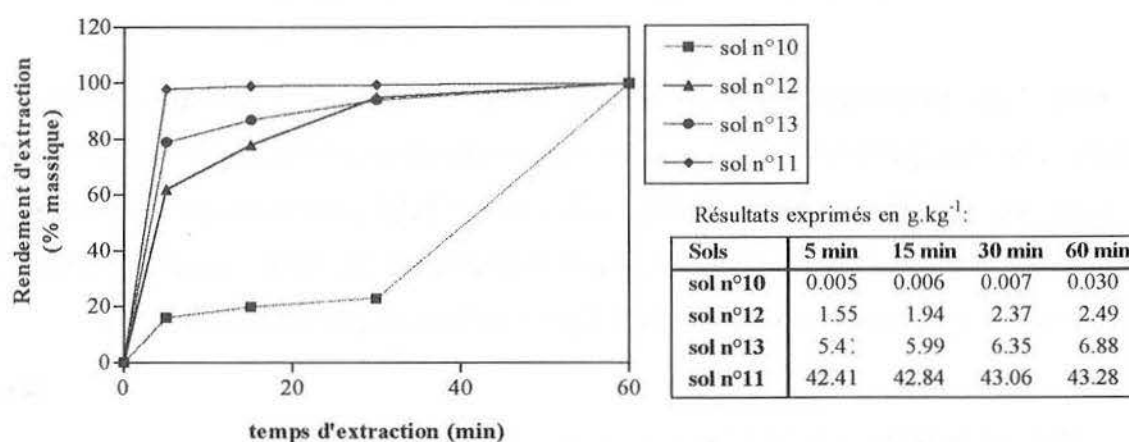


Figure 2.16 : Influence du temps d'extraction par sonication.

On remarque une différence de comportement selon le degré de pollution des sols. Un sol très peu pollué (sol n°10) demande un temps d'extraction plus important qu'un sol fortement contaminé (sol n°11). En effet, après 30 minutes de sonication, seulement 25 % des HAP sont extraits pour le sol faiblement pollué (sol n°10) alors que pour le sol n°11, plus de 90 % sont extraits après 5 minutes. La durée d'extraction d'une heure est donc nécessaire pour extraire la majorité de la pollution en HAP adsorbée sur les particules des sols considérés.

Trois cycles successifs de sonication ont été testés. Environ 90 % des HAP extraits sont obtenus pendant le premier cycle d'extraction et 10 % pendant le deuxième (figure 2.17).

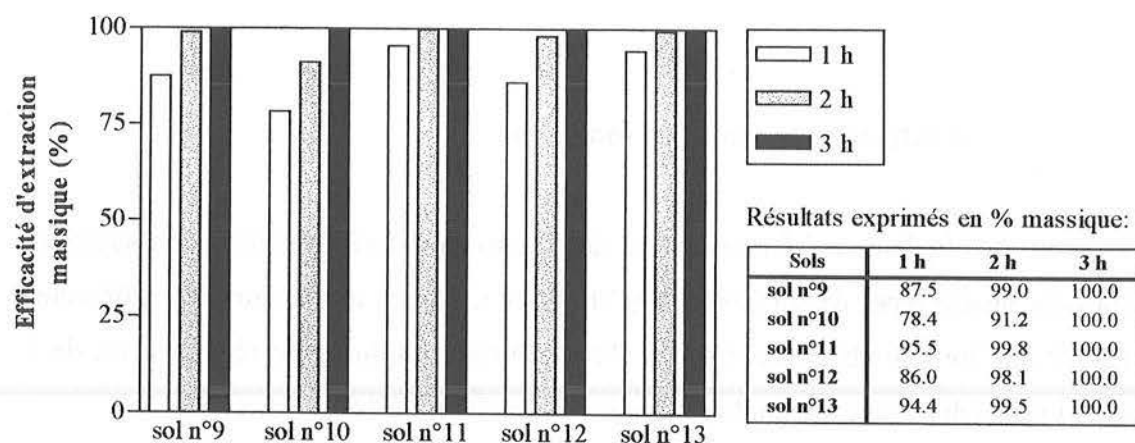


Figure 2.17 : Efficacité d'un cycle de sonication.

De plus, cette expérience révèle que l'extrait du sol n°11 après 5 min de sonication (figure 2.16) n'est pas saturé puisque trois cycles successifs montrent que 96 % des HAP en masse sont extraits en 1 heure (figure 2.17). Pour les HAP individuels, les rendements massiques d'extraction varient de 77 % pour le fluoranthène (FLA) et le pyrène (PYR) à 95 % pour l'acénaphthène/fluorène (ACE/FLE) et l'anthracène (ANT) (figure 2.18).

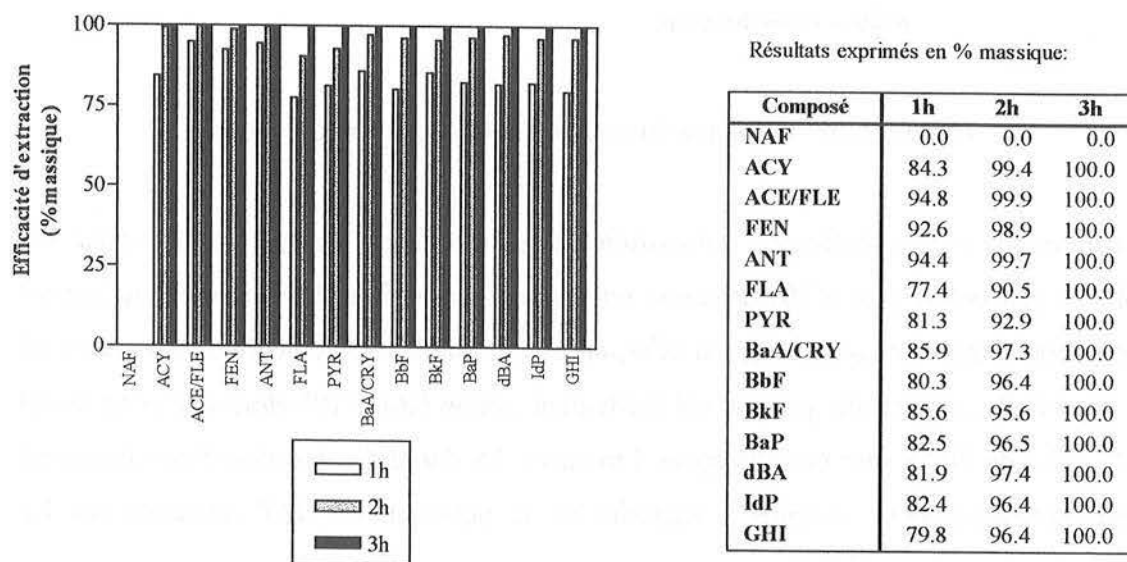


Figure 2.18 : Efficacité de l'extraction pour les HAP individuels.

La sonication des sols pendant une heure est donc une méthode efficace pour extraire les HAP en laboratoire.

• Reproductibilité de la sonication

La reproductibilité d'extraction a été testée avec des sols de nature et de pollution différentes. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.4.

| teneur (g.kg ⁻¹) | sol n°14 | sol n°15 | sol n°16 | sol n°17 | sol n°9 | moyenne |
|------------------------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|----------------|
| nombre d'essais | 10 | 10 | 10 | 4 | 4 | écart-type (%) |
| NAF | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ACY | 0,554±0,103 | 0,036±0,001 | 1,481±0,181 | 0,146±0,079 | 0,319±0,118 | 24,8 |
| ACE/FLE | 1,789±0,132 | 0,030±0,004 | 1,040±0,130 | 1,309±0,092 | 0,644±0,154 | 12,9 |
| FEN | 1,320±0,081 | 0,034±0,002 | 0,821±0,046 | 1,816±0,041 | 0,478±0,070 | 6,8 |
| ANT | 1,349±0,083 | 0,018±0,001 | 0,188±0,014 | 0,551±0,019 | 0,938±0,176 | 8,7 |
| FLA | 1,130±0,065 | 0,045±0,004 | 1,163±0,087 | 1,556±0,035 | 1,051±0,046 | 5,8 |
| PYR | 1,453±0,106 | 0,068±0,004 | 1,015±0,048 | 1,997±0,025 | 1,300±0,073 | 4,8 |
| BaA/CRY | 0,488±0,030 | 0,061±0,001 | 0,877±0,044 | 0,947±0,048 | 0,517±0,022 | 4,5 |
| BbF | 0,142±0,012 | 0,056±0,004 | 0,321±0,016 | 0,318±0,005 | 0,154±0,008 | 5,4 |
| BkF | 0,126±0,017 | 0,041±0,004 | 0,338±0,020 | 0,224±0,005 | 0,151±0,005 | 7,3 |
| BaP | 0,108±0,014 | 0,044±0,001 | 0,381±0,025 | 0,299±0,012 | 0,124±0,005 | 6,0 |
| dBA | 0,102±0,031 | 0,026±0,002 | 0,610±0,030 | 0,399±0,012 | 0,176±0,004 | 9,5 |
| IdP | 0,057±0,003 | 0,034±0,001 | 0,177±0,010 | 0,197±0,007 | 0,082±0,001 | 3,8 |
| GHI | 0,108±0,103 | 0,072±0,004 | 0,548±0,050 | 0,623±0,008 | 0,213±0,008 | 5,2 |
| HAP totaux | 8,725±0,494 | 0,565±0,010 | 8,960±0,494 | 10,382±0,249 | 6,148±0,061 | 5,0 |

Tableau 2.4 : Résultats des essais de reproductibilité de la sonication.

La variation moyenne de la concentration globale en HAP est estimée à 5 % ce qui montre une bonne reproductibilité de la sonication. Pour certains composés, cette variation est plus importante (25 % pour l'acénaphthylène (ACY), 13 % pour acénaphthène/fluorène (ACE/FLE), 10 % pour le dibenzo[a,h]anthracène (dBA)) car leurs concentrations dans les sols sont en général plus faibles.

On peut considérer que notre méthode d'extraction est efficace et fiable. Les résultats analytiques obtenus par sonication sont comparables à ceux de la norme NF ISO 13877.

2.2.3- Analyse par spectrophotométrie UV

Après dilution de l'extrait avec l'acétonitrile, l'analyse UV est réalisée avec un spectrophotomètre Anthélie de marque Secomam (vitesse de balayage : 1800 nm/min, bande passante : 2 nm). La cuve de mesure de 10 mm est en quartz suprasil (Hellma).

L'allure des spectres UV d'extraits organiques de sols contaminés par des HAP est présentée dans la figure 2.19.

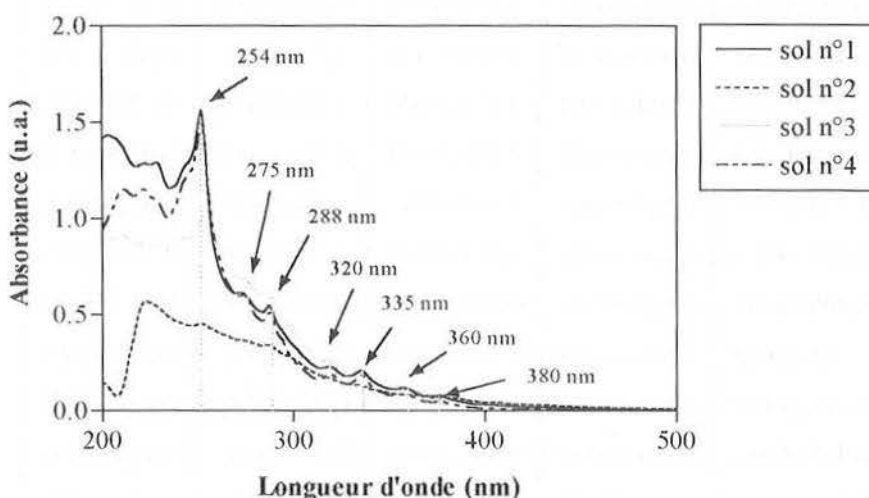


Figure 2.19 : Exemples de spectres d'extraits de sols contaminés par des HAP.

A partir de 250 nm, on observe une structuration importante avec des pics d'absorptions caractéristiques aux longueurs d'onde 254, 275, 288, 320, 335, 360 et 380 nm.

Une exploitation monolongueur et bilongueurs d'ondes a été menée au cours de ce travail et a conduit à la mise au point de deux outils simples de caractérisation d'un sol contaminé par des HAP (indice HAP et indice de maturité).

La méthode de déconvolution spectrale a également été utilisée, les spectres de référence étant constitués de spectres de solutions étalons de HAP. Deux bases de spectres de référence ont été définies pour prendre en compte l'ensemble des HAP étudiés. Le choix des spectres dans chacune d'elle est basé sur une observation des domaines d'absorption des composés individuels [Touraud E. *et al*, 1998] et est présenté dans la figure 2.20.

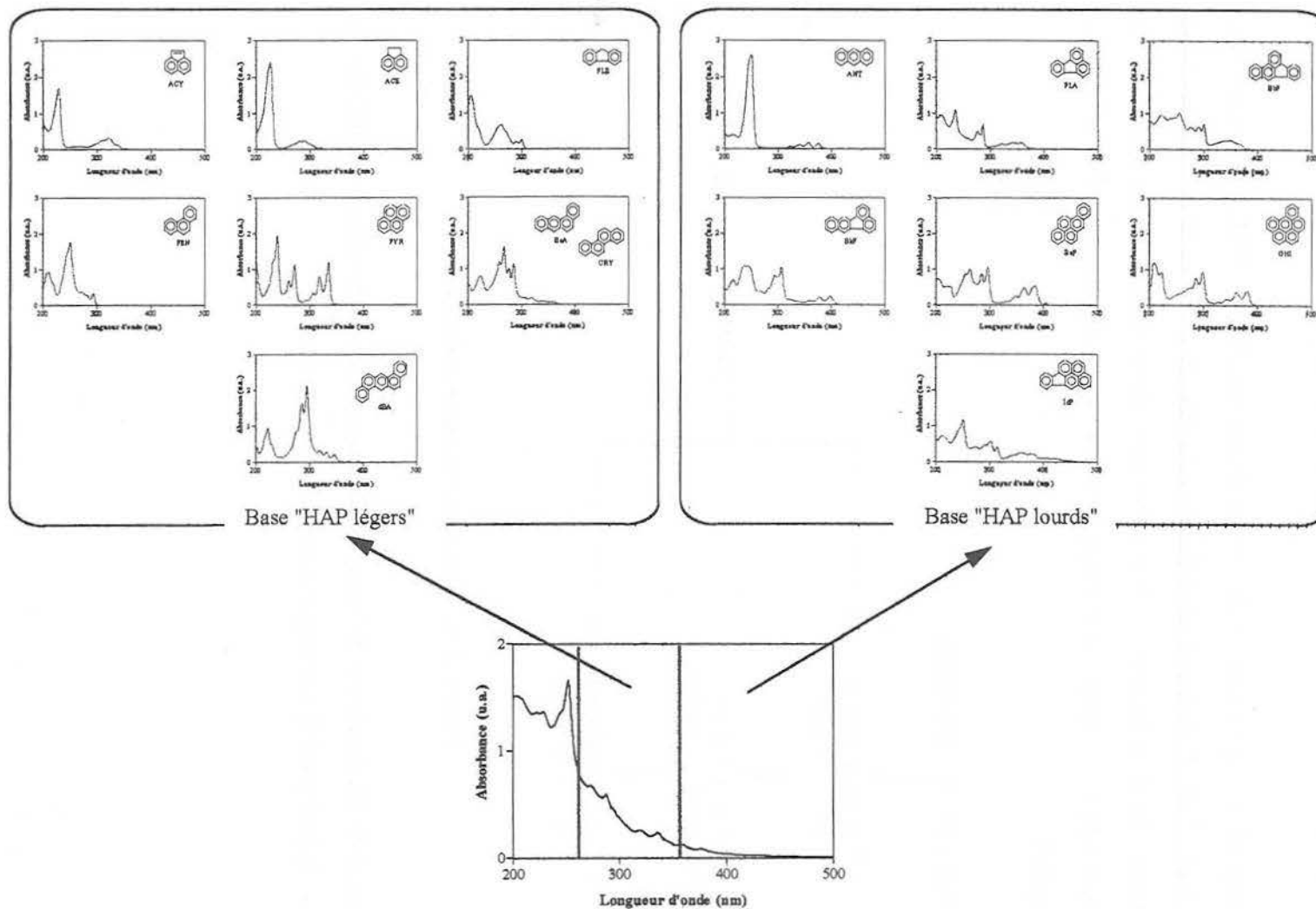


Figure 2.20 : Constitution des bases de références.

Les deux bases correspondent à deux fenêtres d'absorption des HAP. La fenêtre (260-355 nm) est représentative du domaine commun d'absorption des HAP; la seconde (355-500 nm) regroupe les composés « lourds » absorbant vers les fortes longueurs d'onde.

La procédure de déconvolution se déroule en deux étapes (figure 2.21). Le spectre d'un échantillon est d'abord exploité avec la base « HAP lourds ». A l'issue de cette première déconvolution, les contributions de chacun des spectres de référence sont retranchés au spectre initial de l'échantillon. Ce spectre corrigé est alors déconvolué avec la base « HAP légers ».

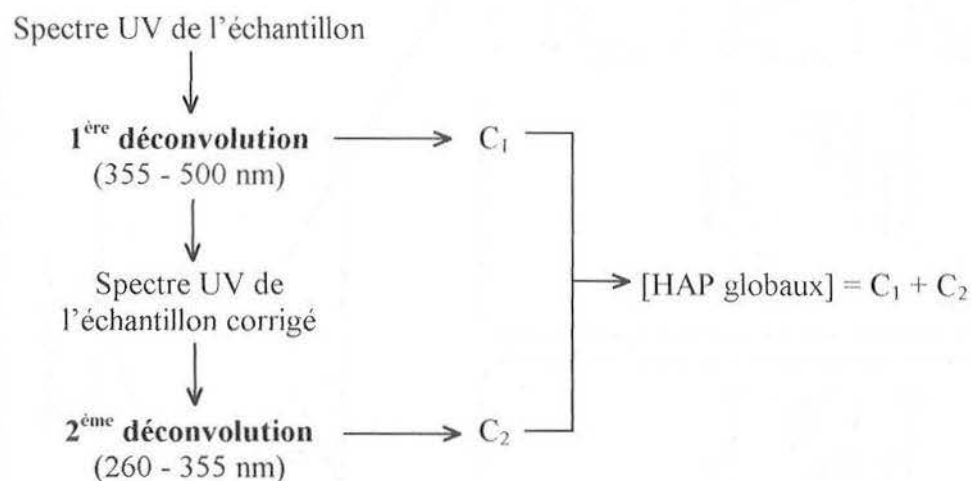


Figure 2.21 : Procédure de déconvolution.

La procédure de déconvolution permet ainsi d'obtenir des concentrations individuelles et une teneur globale en HAP estimées par spectrophotométrie UV.

CHAPITRE III

CONTENTS

CHAPITRE 3 - APPLICATIONS DE LA METHODOLOGIE

3.1- CARACTERISATION DU NIVEAU DE CONTAMINATION DES SOLS

La procédure de caractérisation des sols pollués par des HAP, présentée dans le chapitre précédent, a été appliquée à l'étude de sols naturellement contaminés (sols non reconstitués). Elle a conduit au développement d'un indice HAP permettant l'estimation globale des HAP par spectrophotométrie UV.

3.1.1- Présentation des sols étudiés

Quatre sites industriels de nature géologique et de niveau de pollution très variable (0,05 à 50 g.kg⁻¹ de HAP totaux) ont été étudiés.

3.1.1.1- Site A

Une installation de production de créosote a fonctionné sur ce site. Une étude du sous-sol a mis en évidence la présence d'une zone polluée par des hydrocarbures (HAP) et des composés phénols. Les filières de réhabilitation du site retenues ont été les suivantes :

- traitement sur site des terres moyennement polluées en terres biologiques (HAP < 1000 mg.kg⁻¹),
- incinération des goudrons et gravats (HAP > 1000 mg.kg⁻¹),
- traitement physico-chimique et biologique pour les eaux contenant des goudrons et des composés phénolés dans une station d'épuration industrielle.

Des andains ont été mis en place pour le traitement par voie aérobie des sols excavés. Les terres ont été conditionnées avec un agent structurant (paille) et additionnées de nutriments.

Des échantillons de sol ont été prélevés au niveau des andains après trois ans de traitement et sur un talus voisin, en attente de traitement. Ces différents prélèvements sont répertoriés de la façon suivante :

Andain n°1 : A1S prélevé en surface, A1P à 40cm de profondeur,

Andain n°2 : A2S prélevé en surface, A2P à 20 - 40cm de profondeur,

Andain n°3 : A3S prélevé en surface, A3P à 20 - 40cm de profondeur,

Talus : AT prélevé à 20 - 40 cm de profondeur.

Une étude géologique a montré le caractère sédimentaire de la région et la nature argileuse des sols prélevés.

3.1.1.2- Site B

Le terrain B a d'abord accueilli une usine à gaz exploitée jusqu'à 1948-1950 puis a servi de dépôt de propane liquide jusqu'en 1996. Des prélèvements de sol ont été effectués sur les terres excavées (profondeur 0 à 2 m) particulièrement polluées (présence de goudrons). Ils ont été mélangés puis homogénéisés.

Le sol excavé est composé de remblais (cailloux et autres matériaux de construction). En profondeur, le sol est constitué de marnes valaginiennes recouvertes de dépôts alluvionnaires (ponctuellement limon, marne). Ceci explique la présence de points argileux dans les terres excavées et l'humidité importante du sol.

3.1.1.3- Site C

Sur le site C d'une superficie de 26 hectares, fonctionne une aciérie fondée en 1880. Les terres ont été polluées par les goudrons issus de l'unité de distillation de la cokerie. Des analyses effectuées par l'entreprise en charge de la dépollution ont révélé la présence de HAP et de métaux (zinc, chrome, cuivre, plomb, nickel, cadmium, mercure et arsenic). Les terres sont très sableuses, compte tenu du terrain naturel.

3.1.1.4- Site D

Le site D est toujours en activité et présente une pollution en HAP des sols causée par une unité de distillation de goudrons. Trente échantillons de sol ont été prélevés sur ce site, après un maillage du terrain. Les prélèvements ont été réalisés par l'industriel, à plusieurs profondeurs, à l'aide de tarières et d'une pelle mécanique. Les échantillons paraissent relativement hétérogènes. Les observations faites à la réception des échantillons ont mis en évidence la présence de gravats de construction, de goudrons et de poches d'argiles (tableau 3.1).

| N° | Profondeur de prélèvement | Observations |
|-----|---------------------------|---|
| D1 | 0/-2m | aspect sableux, peu de gravats et cailloux, humide |
| D2 | 0/-2m | forte odeur d'HC, humide, gravats (tuiles) |
| D3 | - | présence de gravats (ciment, tuiles), terre noire, peu humide |
| D4 | 0/-2m | gros gravats blancs, briques, peu humide |
| D5 | -2/-4m | beaucoup de gravats blancs |
| D6 | -2/-4m | sableux, pas de gravats |
| D7 | 0/-2m | aspect sableux, cailloux, humide |
| D8 | 0/-2m | sableux, pas de gravats |
| D9 | 0/-2m | humide, goudron solide |
| D10 | 0/-2m | beaucoup de gravats, très argileux, humide |
| D11 | 0/-2m | gravats, aspect sableux |
| D12 | 0/-2m | très humide, souillé par des goudrons |
| D13 | 0/-2m | très humide, pas argileux, forte odeur d'HC, goudrons |
| D14 | 0/-2m | gravats (tuiles, ardoises), peu humide |
| D15 | 0/-2m | aspect sableux, peu de gravats, humide, goudron pur (coke) |
| D16 | 0/-2m | gravats, cailloux, poches d'argile |
| D17 | 0/-2m | peu de gravats, beaucoup de cailloux, aspect noir, humide |
| D18 | 0/-2m | forte odeur d'HC, gravats, terre d'aspect marron |
| D19 | 0/-2m | terre d'aspect blanc, poches d'argiles |
| D20 | 0/-2m | sableux, cailloux |
| D21 | -2/-4m | peu argileux, gravats blancs |
| D22 | 0/-2m | aspect sableux, humide, peu de gravats |
| D23 | 0/-2m | argileux, pas de gravats, humide |
| D24 | 0/-2m | terre d'aspect marron, gravats, poches d'argile |
| D25 | 0/-2m | gravats (cailloux) |
| D26 | -2/-4m | gravats, terre de couleur marron/blanc |
| D27 | -2/-4m | humide, argileux |
| D28 | -2/-4m | beaucoup de gravats, humide |
| D29 | -2/-4m | terre d'aspect noir, humide, sableux |
| D30 | 0/-2m | beaucoup de gravats (tuiles), aspect sableux, humide |

Tableau 3.1 : Observations concernant les 30 échantillons du site D.

Le tableau 3.2 présente un récapitulatif des échantillons de sols étudiés.

| | Site A | Site B | Site C | Site D |
|--------------------------------|-------------------------|-------------|---------|--------------------------|
| Dénomination des échantillons | A1, A2, A3 (S et P), AT | B | C | D1, D2, D3, D4,D30 |
| Nombre d'échantillons | 7 | 1 | 1 | 30 |
| Nature du sol | argileux | argileux | sableux | hétérogène |
| Origine de la pollution en HAP | créosote | usine à gaz | cokerie | distillation goudrons |

Tableau 3.2 : Récapitulatif des échantillons de sol.

Compte tenu du nombre important d'échantillons à notre disposition pour le site D, les résultats le concernant seront exposés à part.

3.1.2- Evaluation de la pollution en HAP

Les analyses ont été conduites sur les extraits organiques, d'une part, par chromatographie liquide (HPLC) et, d'autre part, par spectrophotométrie UV. Les HAP étudiés correspondent aux 16 composés retenus par l'USEPA (figure 1.1).

3.1.2.1- Sites A, B et C

a- Résultats chromatographiques (HPLC)

Les résultats obtenus par HPLC pour les sols des sites A, B et C sont rassemblés dans le tableau 3.3. Les concentrations individuelles sont données en annexe 3.

| SOLS POLLUES | | SOLS TRAITES | |
|--------------|-------------------------------------|--------------|-------------------------------------|
| Référence | HAP totaux (g.kg ⁻¹) | Référence | HAP totaux (g.kg ⁻¹) |
| AT | 8.2 | A1S | 0,13 |
| B | 10.7 | A1P | 0.10 |
| C | 4.8 | A2S | 0.66 |
| | | A2P | 0.67 |
| | | A3S | 0.74 |
| | | A3P | 0,56 |

Tableau 3.3 : Concentrations en HAP des sols des sites A, B et C (mesurées par HPLC).

On observe que les concentrations globales en HAP sont du même ordre de grandeur pour les trois sites pollués. Pour les sols traités du site A, peu de différences sont observées entre les échantillons prélevés en surface (0 à 20 cm, A1, A2, et A3 repère S) et ceux prélevés en profondeur (20 à 40 cm, A1, A2 et A3 repère P). Par contre, il semble que le traitement soit plus avancé au niveau de l'andain 1 (sol A1 S et P). Le traitement en biotertre montre une efficacité moyenne de l'ordre de 90%, après trois ans de traitement.

Les concentrations individuelles en HAP, mesurées par HPLC, permettent de déterminer les profils de distribution des HAP par famille (nombre de cycles). Ils sont donnés dans les figures 3.1 et 3.2.

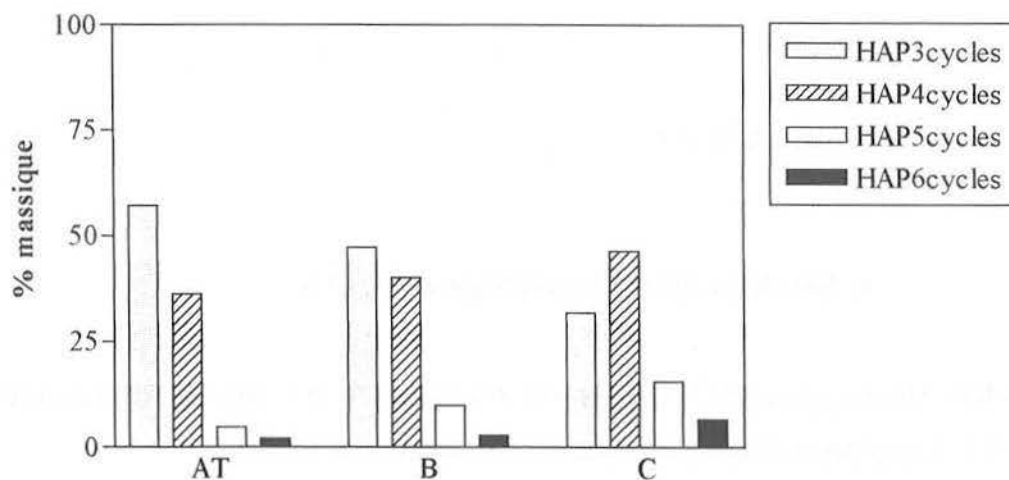


Figure 3.1 : Profil de concentration par famille de HAP pour les sols pollués des sites A, B et C.

On remarque des distributions similaires pour les sols AT et B avec une prépondérance de HAP à 3 et 4 cycles. Par contre, le sol C apparaît plus riche en HAP lourds (4 + 5 + 6 cycles).

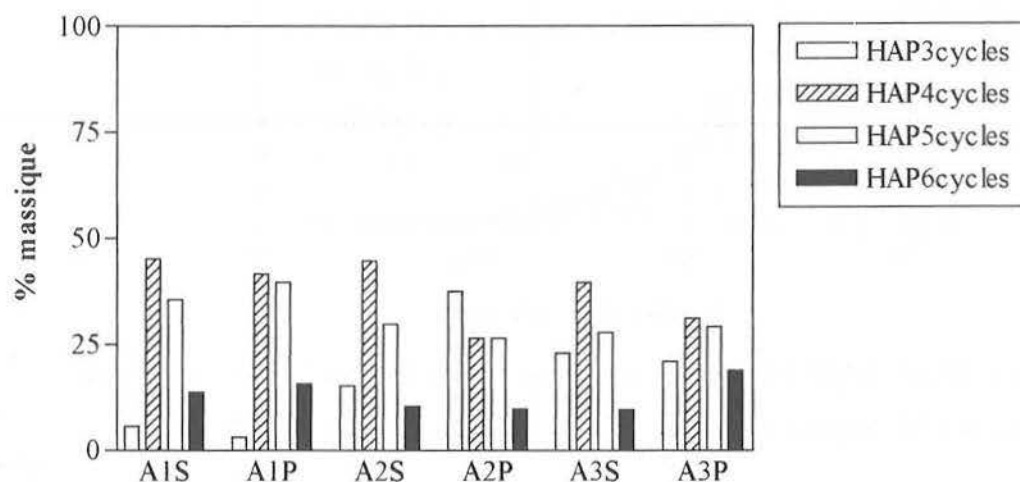


Figure 3.2 : Profil de concentration par famille de HAP (sols traités biologiquement).

Les sols traités biologiquement sur site (sols A1, A2 et A3) présentent, quant à eux, des profils de répartition de HAP différents de ceux des sols non traités (sols AT, B et C). On observe une nette prédominance des HAP possédant 4 cycles et plus. Le traitement a éliminé la majorité des HAP 3 cycles, mais n'a que peu affecté les HAP lourds. Ces résultats sont en accord avec la littérature qui montre que le traitement biologique affecte principalement les HAP légers [Wilson S. C. *et al*, 1993].

La spectrophotométrie UV permet également de mettre en évidence les caractéristiques de chacun des sols étudiés.

b- Spectrophotométrie UV

Les spectres UV (200 -500 nm) des extraits organiques du site A sont présentés dans la figure 3.3.

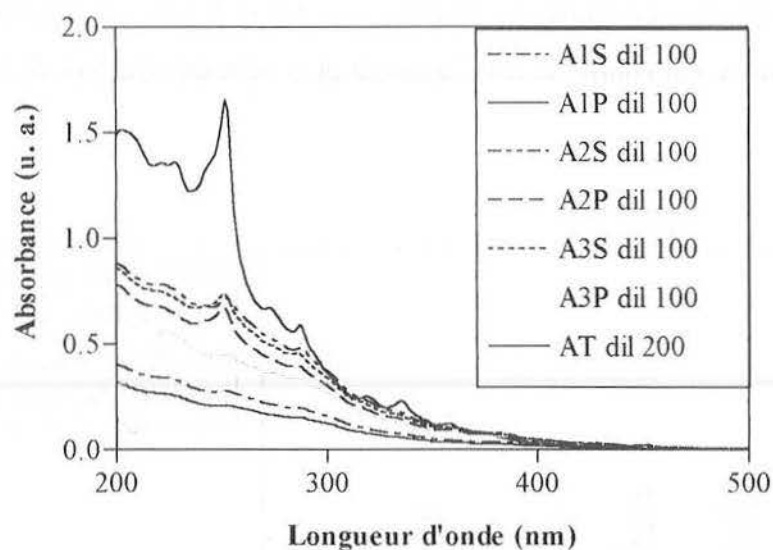


Figure 3.3 : Spectres UV des extraits organiques des sols du site A avec par ordre décroissant d'absorbance à 250 nm : AT, A3S, A2S, A2P, A3P, A1S et A1P.

L'examen direct des spectres montre une nette différence d'allure avant et après traitement. A l'issue du traitement, les spectres sont moins structurés jusqu'à devenir quasiment monotones (A1S et A1P) pour l'andain pour lequel le traitement est apparu plus avancé. Parallèlement, l'absorbance diminue sur l'ensemble du domaine spectral étudié et de façon plus prononcée entre 200 et 300 nm, domaine d'absorbance des HAP légers.

Les spectres UV des sols des sites B et C sont présentés dans la figure 3.4.

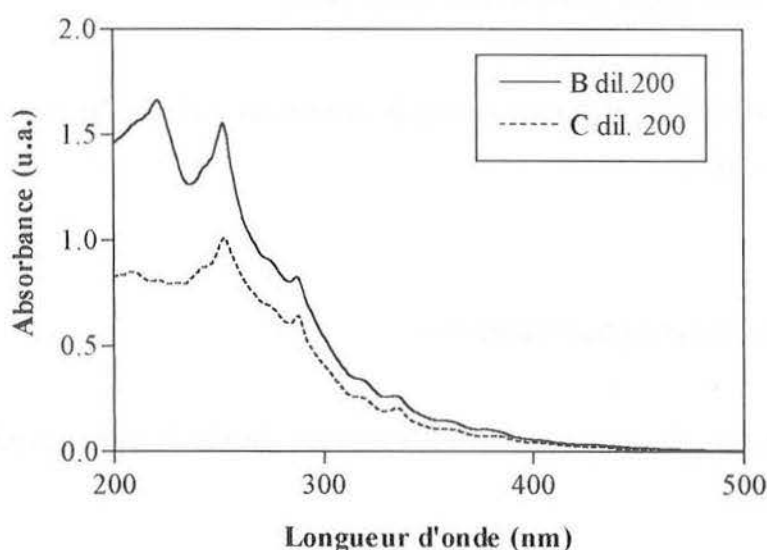


Figure 3.4 : Spectres UV des extraits organiques des sols des sites B et C.

L'allure globale des spectres des extraits organiques des sols B et C est similaire à celle de l'échantillon AT (dilution identique). On note cependant pour le sol C, une absorbance plus faible dans le domaine 200 - 300 nm, pour une absorbance similaire au delà de 350 nm. Ceci traduit la prédominance des HAP lourds, déjà révélée par les analyses chromatographiques.

3.1.2.2- Site D

a- Résultats chromatographiques (HPLC)

Le tableau 3.4 regroupe les concentrations globales en HAP pour les 30 sols du site D, mesurées par chromatographie liquide. Un classement des échantillons a été réalisé selon la teneur globale en HAP ($[HAP] < 1 \text{ g.kg}^{-1}$: sol « peu pollué »; $[HAP] > 1 \text{ g.kg}^{-1}$: sol « pollué »). Les teneurs individuelles sont regroupées en annexe 3.

| SOLS « POLLUES » | | SOLS « PEU POLLUES » | |
|------------------|--------------------------------------|----------------------|--------------------------------------|
| Référence | HAP totaux (g.kg^{-1}) | Référence | HAP totaux (g.kg^{-1}) |
| D1 | 3,5 | D3 | 0,06 |
| D2 | 1,8 | D6 | 0,06 |
| D4 | 2,8 | D8 | 0,25 |
| D5 | 1,2 | D10 | 0,61 |
| D7 | 1,7 | D14 | 0,69 |
| D9 | 39 | D17 | 0,30 |
| D11 | 1,1 | D19 | 0,38 |
| D12 | 5,3 | D20 | 0,11 |
| D13 | 48 | D22 | 0,07 |
| D15 | 5,9 | D24 | 0,02 |
| D16 | 4,0 | D25 | 0,43 |
| D18 | 3,7 | D26 | 0,32 |
| D21 | 1,6 | D27 | 0,11 |
| D23 | 1,0 | D28 | 0,59 |
| | | D29 | 0,28 |
| | | D30 | 0,37 |

Tableau 3.4- Concentrations en HAP des sols du site D (mesurées par HPLC).

Les sols du site D présentent une grande variation dans les concentrations globales en HAP allant de 0,02 à 50 g.kg⁻¹. Deux zones particulières (sols D9 et D13) possèdent des teneurs particulièrement élevées (environ 40 g.kg⁻¹). Elles peuvent s'expliquer par la présence de goudrons relevée lors des observations visuelles (tableau 3.1). La distribution des HAP par famille est donnée dans la figure 3.5, pour chacun des échantillons.

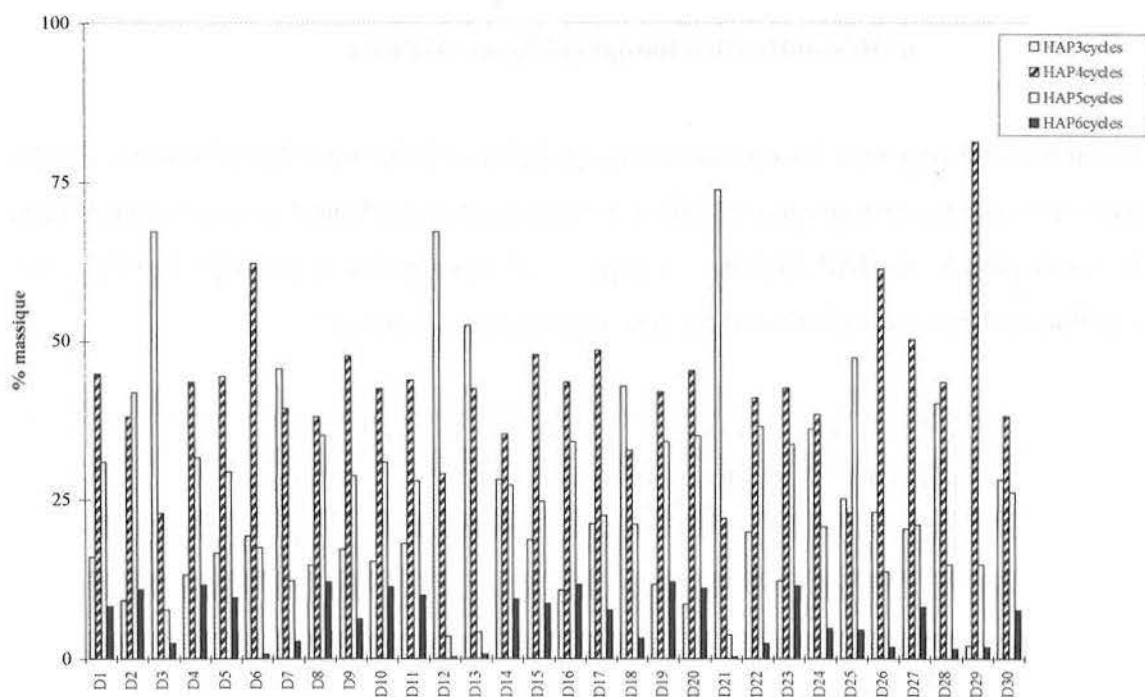


Figure 3.5 : Profil de concentrations par famille de HAP pour les 30 sols du site D.

Les profils ne diffèrent pas notablement de ceux des autres sites étudiés. On relève sur certains points la prédominance d'une famille de HAP (3 cycles pour D3, D12 et D21 ; 4 cycles pour D6, D26 et D29). Un profil moyen du site a été calculé. L'échantillon D18 est le plus proche de celui-ci.

b- Spectrophotométrie UV

Les spectres UV des extraits organiques de chaque échantillon sont regroupés en annexe. L'examen de l'ensemble de ces spectres a conduit à définir deux allures types (figure 3.6).

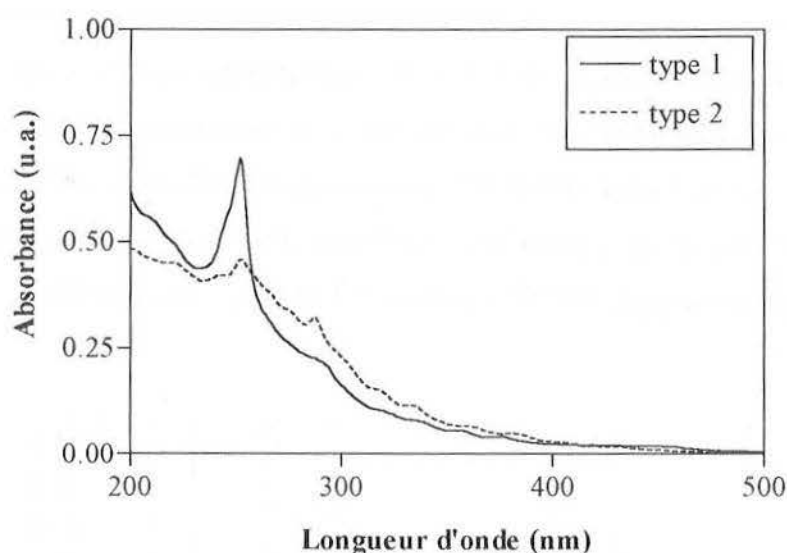


Figure 3.6 : Allures types des spectres UV du site D.

Le type 1 présente une décroissance rapide en début de spectre (200-230 nm), un pic à 254 nm bien marqué et un épaulement significatif à 288 nm. Cette allure correspond aux sols plus riches en HAP légers. Le type 2 est caractérisé par un spectre global moins structuré avec un pic plus net à 288 nm et une absorbance relativement constante en début de spectre. Il correspond à des sols présentant une prédominance de HAP lourds.

3.1.3- Discussion

A partir de l'ensemble des résultats obtenus pour les quatre sites étudiés, des essais de corrélation entre les teneurs en HAP individuels et la concentration globale en HAP mesurées par HPLC ont été réalisés (tableau 3.5).

| Composé | Corrélation* | Coefficient de corrélation |
|---------|--------------------------------------|----------------------------|
| FEN | $[FEN] = 0,179 [HAP \text{ totaux}]$ | $r^2 = 0,89$ |
| FLA | $[FLA] = 0,201 [HAP \text{ totaux}]$ | $r^2 = 0,99$ |
| PYR | $[PYR] = 0,125 [HAP \text{ totaux}]$ | $r^2 = 0,98$ |

* les concentrations sont exprimées en g.kg^{-1} de sol.

Tableau 3.5 : Essais de corrélation HAP individuels / HAP totaux.

Le fluoranthène et le pyrène, composés à 4 cycles, apparaissent comme étant de bons traceurs de la pollution en HAP des sols étudiés. Les épaulements présents sur les spectres UV des types 1 et 2 entre 300 et 350 nm sont significatifs de pics spécifiques du pyrène (320 et 336 nm) et du fluoranthène (287 nm). Dans une moindre mesure, le phénanthrène est également représentatif. La figure 3.7 regroupe ces résultats.

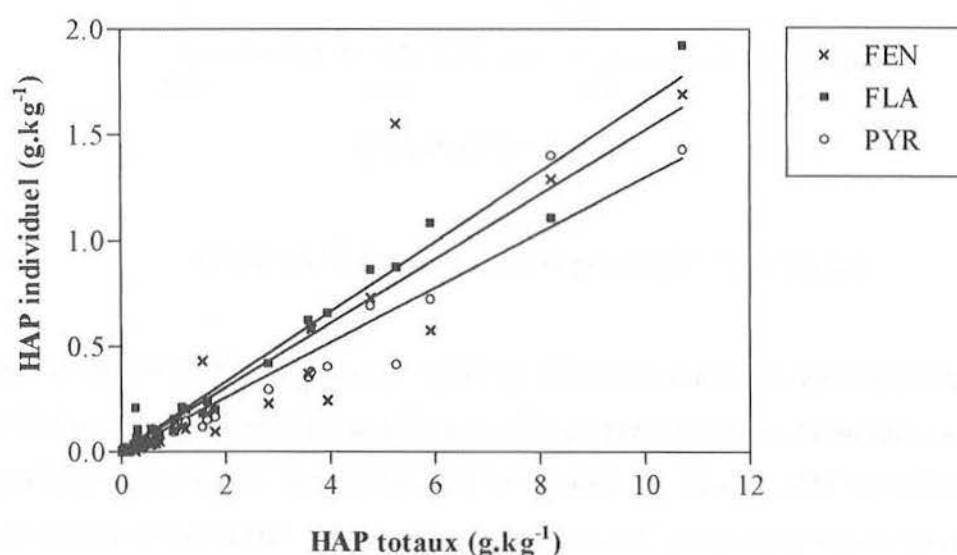


Figure 3.7 : HAP individuels marqueurs de la pollution globale.

Deux interprétations sont possibles:

- soit, il y a systématiquement présence des marqueurs précités dans toute pollution par des HAP et leurs concentrations individuelles sont fonction de la concentration globale en HAP : $[PYR] = f([HAP])$ et $[FLA] = g([HAP])$,
- soit les HAP présents dans le sol contaminé conduisent, après biodégradation naturelle, à un ensemble de HAP dont les concentrations en marqueurs sont fonction de la concentration en HAP résiduels.

Les deux approches analytiques confirment donc que les teneurs en pyrène et fluoranthène peuvent être considérées comme de bons indicateurs de la pollution globale en HAP.

L'examen des spectres UV des extraits organiques de sols a mis en évidence des pics d'absorption caractéristiques à 254 et 288 nm et des épaulements significatifs à 275, 320 335 et 380 nm (figure 2.19). Des différences d'intensité d'absorbance aux longueurs d'onde précitées apparaissent. Elles peuvent traduire des variations de distribution des HAP par famille (HAP légers, HAP lourds).

Des essais de corrélation entre les teneurs en HAP individuels et les absorbances mesurées à ces longueurs d'onde présélectionnées n'ont pas abouti. Par contre, de bons résultats ont été obtenus en comparant les teneurs en HAP par famille estimées par HPLC et ces absorbances (figure 3.8).

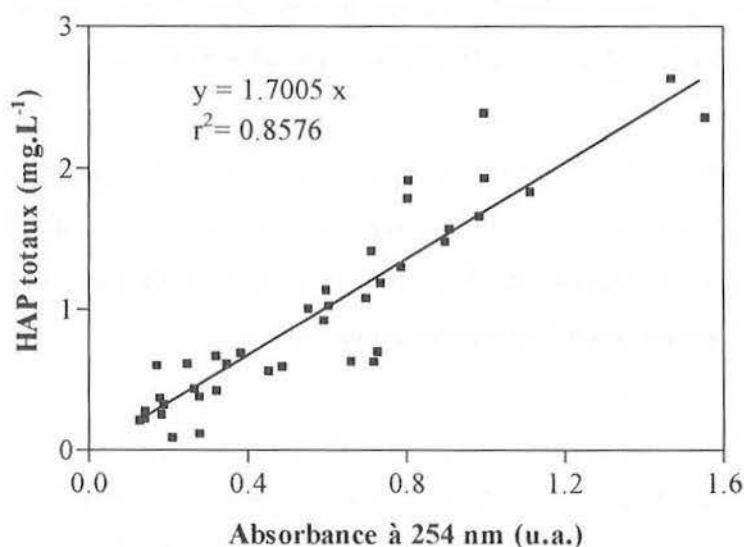


Figure 3.8 : Droite de régression entre la concentration en HAP totaux (mesurée par HPLC) et l'absorbance UV à 254 nm.

Pour les trois longueurs d'onde testées, les coefficients de corrélation des droites obtenues sont regroupés dans le tableau 3.6.

| Longueur d'onde | Corrélation* | Coefficient de corrélation |
|-----------------|---|----------------------------|
| 254 nm | [HAP lourds] = 1,077 .A _{254 nm} | r ² =0,62 |
| | [HAP totaux] = 1,701 .A _{254 nm} | r ² =0,86 |
| 275 nm | [HAP lourds] = 1,952 .A _{275 nm} | r ² =0,80 |
| | [HAP totaux] = 2,962 .A _{275 nm} | r ² =0,53 |
| 288 nm | [HAP lourds] = 2,114 .A _{288 nm} | r ² =0,79 |
| | [HAP totaux] = 3,183 .A _{288 nm} | r ² =0,49 |

* concentrations exprimées en mg.L⁻¹ (dans l'extrait).

Tableau 3.6 : Approche monolongueur d'onde (254, 275 et 288 nm).

Les longueurs d'onde à 275 et 288 nm sont représentatives de la teneur en HAP lourds. L'exploitation du signal à 288 nm, plus aisée du fait d'une meilleure structuration, sera discutée ultérieurement.

La mesure de l'absorbance à 254 nm est donc proposée comme indice d'estimation rapide de la concentration globale en HAP dans un sol contaminé.

Cet outil de diagnostic préliminaire peut donc se substituer avantageusement à l'analyse chromatographique, soit pour quantifier rapidement la contamination (aide au prélèvement), soit pour la localiser (délimitation des volumes de terres à traiter). Il a également été utilisé pour le suivi d'une décontamination.

La procédure de déconvolution spectrale présentée dans le chapitre 2 a été appliquée sur une quarantaine d'extraits organiques de sol. A l'issue de cette opération, la contribution de chaque HAP individuel (sélectionné dans les bases de référence) au spectre de l'extrait organique est calculée. Les concentrations en HAP individuels sont alors obtenues en pondérant les concentrations de chaque solution standard de HAP par le coefficient de contribution correspondant. Les résultats obtenus pour les différents sols testés sont données en annexe 3. Des essais de corrélation entre les teneurs en HAP individuel données par spectrophotométrie UV et celles mesurées par HPLC ont été réalisées. De très bons résultats sont obtenus pour 7 HAP (tableau 3.7).

| Composé | Corrélation* | Coefficient de corrélation |
|-------------------------|-------------------------------------|----------------------------|
| Anthracène | $[UV] = 1,314 \cdot [HPLC] - 12,58$ | $r^2 = 0,94$ |
| Fluoranthène | $[UV] = 1,176 [HPLC] - 0,592$ | $r^2 = 0,99$ |
| Pyrène | $[UV] = 0,960 [HPLC] + 14,753$ | $r^2 = 0,95$ |
| Benzo[b]fluoranthène | $[UV] = 2,880 [HPLC] - 1,840$ | $r^2 = 0,99$ |
| Benzo[k]fluoranthène | $[UV] = 2,292 [HPLC] - 1,246$ | $r^2 = 0,99$ |
| Benzo[a]pyrène | $[UV] = 0,847 [HPLC] - 7,467$ | $r^2 = 0,93$ |
| Indéno[1,2,3-c,d]pyrène | $[UV] = 32,291 [HPLC] + 30,764$ | $r^2 = 0,99$ |

* concentrations exprimées en mg.L^{-1} (dans l'extrait).

Tableau 3.7 : Résultats de la déconvolution spectrale.

Parmi eux, on retrouve les marqueurs de pollution identifiés précédemment (pyrène, fluoranthène et phénanthrène) mais également le benzo[a]pyrène, particulièrement recherché du fait de son caractère cancérigène. Par ailleurs, la corrélation obtenue pour la teneur en HAP totaux, acquise par déconvolution (figure 3.9), n'est pas meilleure que celle utilisée dans l'indice HAP totaux ($A_{254 \text{ nm}}$) (figure 3.8).

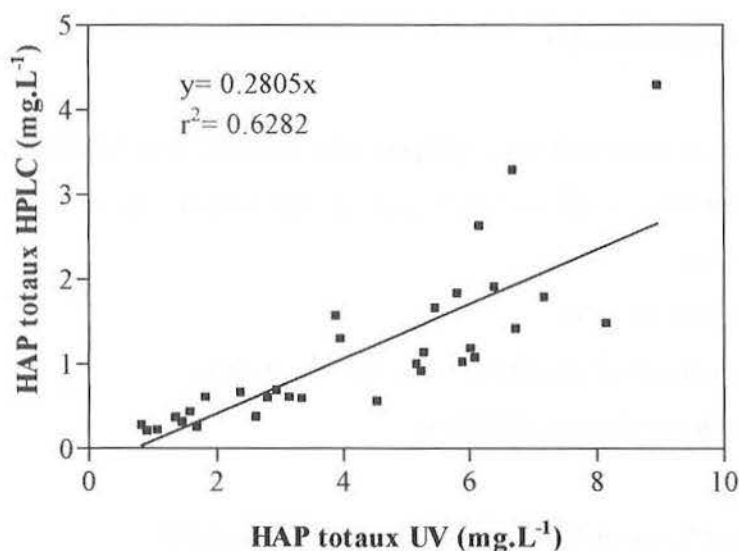


Figure 3.9 : Droite de régression entre la concentration en HAP totaux mesurée par HPLC et la concentration en HAP totaux obtenue par déconvolution spectrale.

Ainsi, par exploitation de l'ensemble du spectre UV, il est possible d'avoir en quelques minutes une première information qualitative sur la présence ou l'absence d'un certain nombre de HAP individuels. En terme de diagnostic initial, ces données couplées à l'estimation de la concentration globale en HAP constituent des éléments concrets à l'aide à la gestion de sols contaminés.

3.2- CONTROLE D'UN PROCEDE DE DECONTAMINATION

L'outil de caractérisation rapide a également été utilisé pour le contrôle d'un procédé de décontamination. Des essais de traitement biologique sur les sols étudiés ont été menés au laboratoire. Le suivi de l'évolution de la pollution a été réalisé par spectrophotométrie UV. Les résultats obtenus ont conduit au développement d'un indice d'efficacité de traitement.

3.2.1- Champ expérimental

A partir des résultats de caractérisation obtenus dans la partie précédente, une sélection de cinq sols caractéristiques a été effectuée pour mener à bien ces essais de traitement. Les critères retenus sont :

- la teneur globale en HAP,
- la répartition des HAP par famille (nombre de cycles),
- la nature géologique des échantillons.

Le tableau 3.8 rassemble les caractéristiques des sols sélectionnés.

| Sol | A3P | AT | D16 | D18 | D21 |
|----------------------------------|-----------|-----------|----------|-------|--------------|
| HAP totaux (g.kg ⁻¹) | 0,56 | 8,2 | 2,7 | 2,6 | 1,4 |
| Répartition (% en masse) : | | | | | |
| 3 cycles | 21 | 57 | 11 | 43 | 73 |
| 4 cycles | 31 | 36 | 43 | 33 | 22 |
| 5 cycles | 29 | 5 | 35 | 21 | 4 |
| 6 cycles | 19 | 2 | 11 | 3 | 1 |
| Nature | argileuse | argileuse | sableuse | terre | peu argileux |

Tableau 3.8 : Choix des échantillons de sols pour les essais de traitement biologique.

Les sols retenus ont une teneur moyenne en HAP et des profils de répartition représentatifs de l'ensemble des profils observés. Les échantillons AT et D21 possèdent en effet une majorité de composés à trois cycles et une nature géologique différente. Les sols A3P et D16 sont constitués principalement de HAP lourds (4 + 5 + 6 cycles), le sol D16 se distingue des autres échantillons par sa nature sableuse.

La conduite des essais de traitement en colonnes permet d'établir les performances de la dégradation aérobie des HAP par la biomasse autochtone des sols. Elle permet également de définir la faisabilité et les limites de ce type de traitement associé à une filière de réhabilitation solide.

Le montage expérimental utilisé est présenté en figure 3.10 et en annexe 2. L'humidité est maintenue constante par passage au travers du sol d'un air saturé en eau (débit de 200 ml.min⁻¹). La sortie de la colonne est reliée à un piège composé de charbon actif.

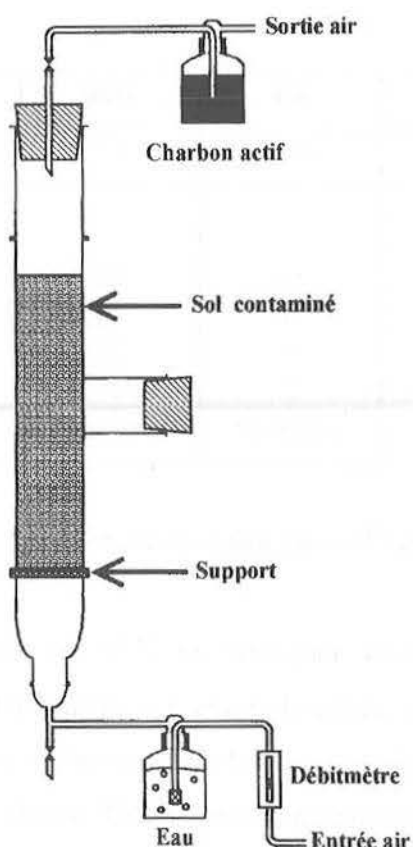


Figure 3.10 : Schéma des pilotes de traitement de laboratoire.

L'aération du sol est assurée par un agent texturant (paille). Des conditions d'humidité favorables sont maintenues par ajout d'eau, si nécessaire. Des nutriments sont apportés pour favoriser l'activité microbienne du sol dans des proportions C/N/P de 100/15/3. Le tableau 3.9 regroupe l'ensemble de ces éléments.

| Sol | A3P | AT | D16 | D18 | D21 |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|
| Garnissage (masses en g): | | | | | |
| sol | 561 | 561 | 1309 | 1307 | 1309 |
| paille | 8 | 8 | 24 | 24 | 24 |
| NH ₄ NO ₃ | 0,06 | 0,35 | 5,91 | 5,92 | 5,92 |
| K ₂ HPO ₄ | 0,02 | 0,15 | 2,32 | 2,32 | 2,32 |
| eau | 69 | 68 | 123 | 106 | 122 |
| masse totale (g) | 636 | 635 | 1407 | 1387 | 1408 |

Tableau 3.9 : Conditions opératoires des unités de traitement.

3.2.2- Résultats

Site A

Les spectres UV des pilotes AT et A3P dont l'acquisition a été faite en fonction du temps de traitement, sont présentés dans les figures 3.11 et 3.12. L'évolution de la concentration totale en HAP mesurée par l'absorbance à 254 nm pour chacun des deux essais est montrée dans la figure 3.13.

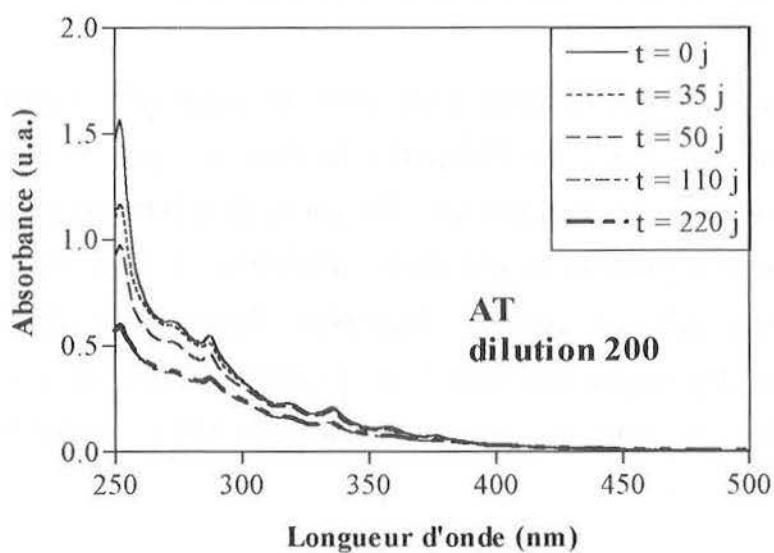


Figure 3.11 : Suivi UV du traitement du sol AT.

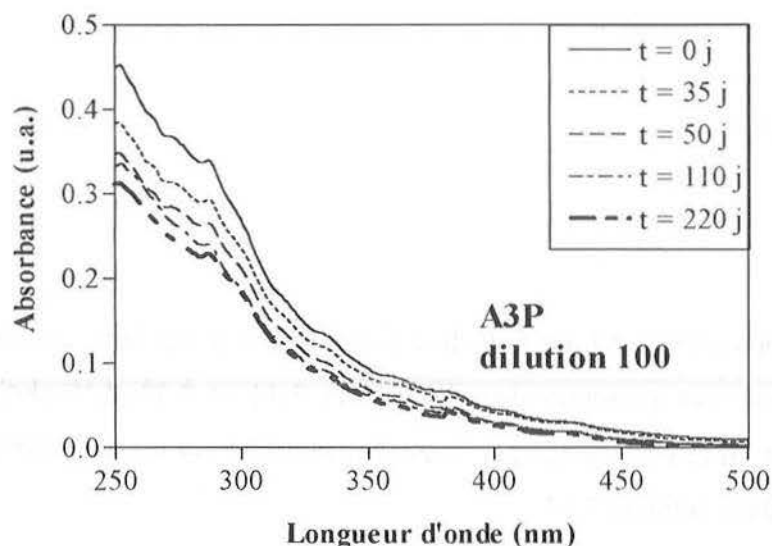


Figure 3.12 : Suivi UV du traitement du sol A3P.

En ce qui concerne le sol AT, on observe une nette décroissance de l'absorbance au cours du traitement biologique sur l'ensemble du domaine spectral étudié. Cette diminution est plus forte dans le domaine 200 - 300 nm où absorbent majoritairement les HAP légers. En terme d'efficacité de traitement, on observe un abattement d'environ 50% dans les deux premiers mois de traitement (figure 3.13). Il correspond essentiellement à la dégradation des HAP 3 et 4 cycles. Au delà de 100 jours de traitement, un palier est atteint. Le suivi en parallèle par HPLC montre les mêmes tendances (annexe 4).

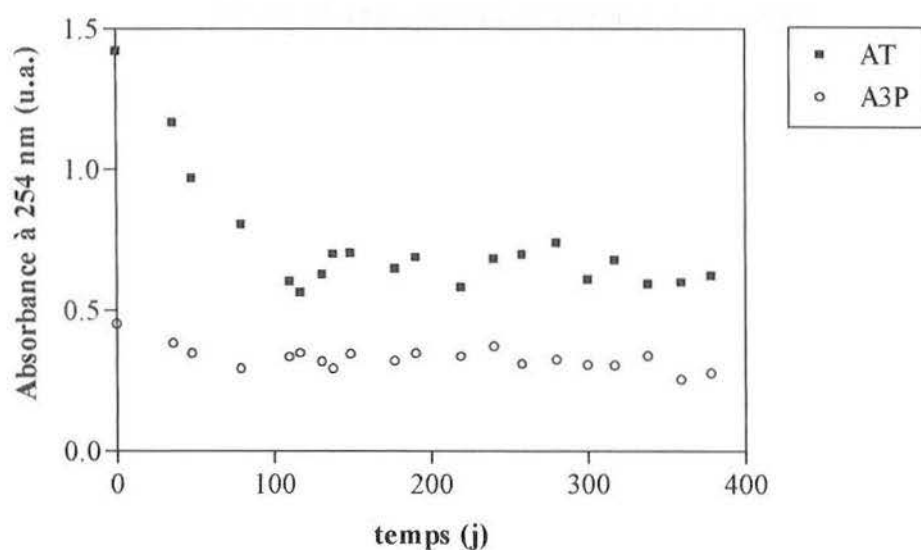


Figure 3.13 : Suivi du traitement par l'indice HAP UV à 254 nm.

Pour ce qui est du sol A3P, la spectrophotométrie UV (figure 3.12) met en évidence une efficacité moindre du traitement appliqué et montre que celui-ci n'apporte pas d'amélioration significative par rapport au traitement du site. Un léger abattement peut être observé au début de traitement (figure 3.13). Au delà de 50 jours, le sol a atteint un niveau de stabilisation. Ces résultats sont confirmés par les analyses HPLC (annexe 4).

Site D

Le suivi par spectrophotométrie UV des trois pilotes représentatifs des différents profils de concentration du site D (D16, D18 et D21) est présenté dans les figures 3.14, 3.15 et 3.16.

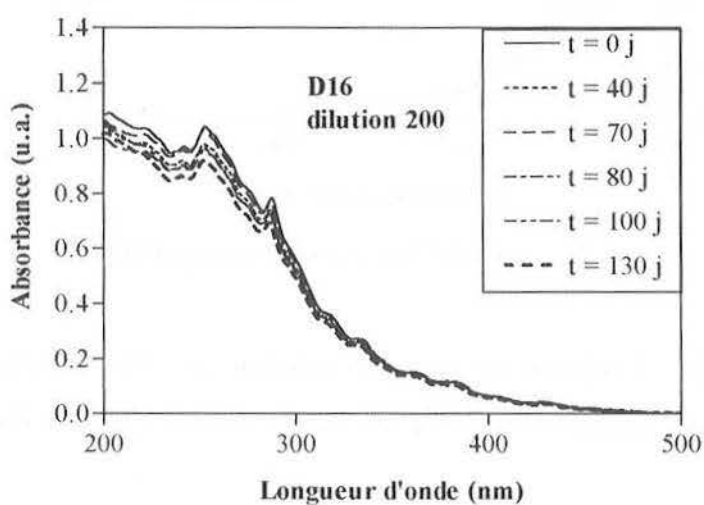


Figure 3.14 : Suivi UV du traitement du sol D16.

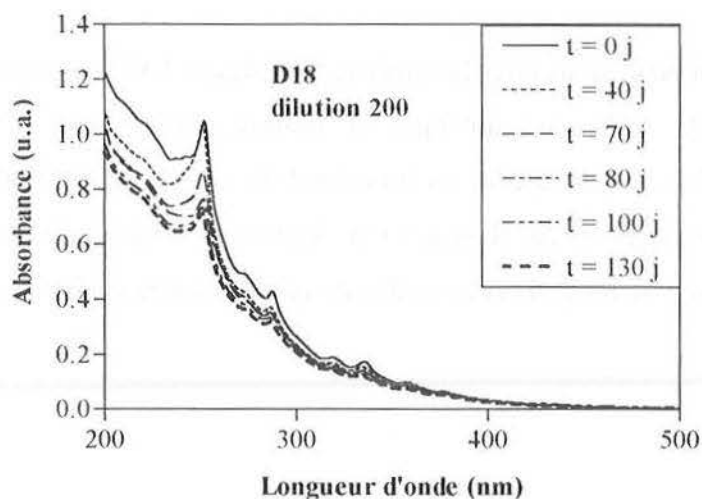


Figure 3.15 : Suivi UV du traitement du sol D18.

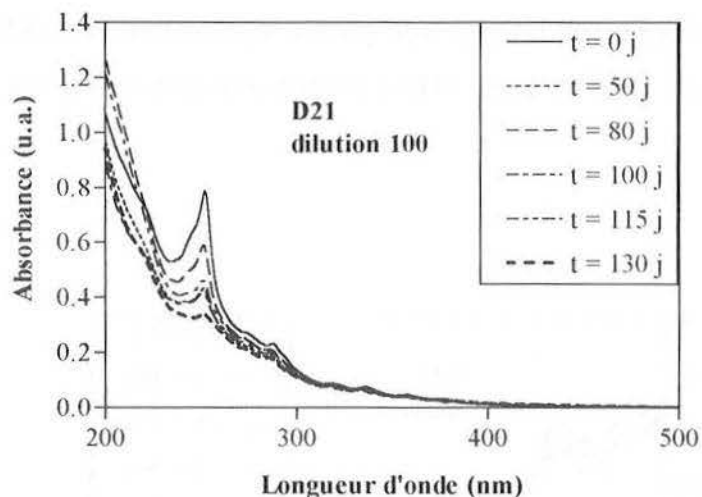


Figure 3.16 : Suivi UV du traitement du sol D21.

Ce suivi du traitement en colonne montre une évolution des HAP caractérisée par une diminution régulière de l'absorbance sur l'ensemble du domaine spectral étudié, pour les trois sols sélectionnés.

Pour le sol D16, la diminution d'absorbance est moindre et l'absorbance résiduelle, après 130 jours de traitement, reste élevée entre 200 et 300 nm. On confirme par là même une certaine récalcitrance du sol D16 au traitement biologique. En terme d'efficacité de dépollution, les taux d'abattement obtenus après 130 jours de traitement sont donnés dans le tableau 3.10.

| | D16 | D18 | D21 |
|---|-----|-----|-----|
| Abattement après 130 jours de traitement(%)* | 17% | 32% | 57% |

*calculé à partir de l'indice HAP.

Tableau 3.10 : Performances du traitement des sols du site D.

Le suivi des essais de traitement permet d'obtenir une corrélation entre la teneur globale en HAP estimée par HPLC et l'indice UV HAP (absorbance à 254 nm) pour 80 échantillons de sols (figure 3.17).

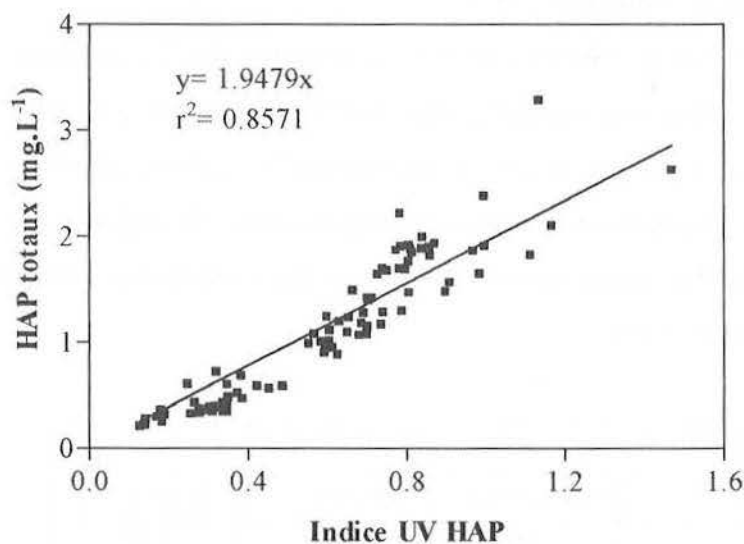


Figure 3.17 : Corrélation entre la teneur globale en HAP (HPLC) et l'indice UV HAP.

La spectrophotométrie UV apparaît donc comme un outil intéressant pour le contrôle d'un procédé de décontamination en laboratoire et l'assistance au traitement sur un site. L'état d'avancement peut être visualisé et une efficacité peut être calculée à l'aide de l'indice HAP développé.

3.2.3- Discussion

L'indice HAP proposé pour l'estimation rapide des HAP globaux dans un sol contaminé s'avère insuffisant en terme de management environnemental. En effet, les HAP n'ont pas tous le même comportement dans l'environnement et leur évolution est liée à leur structure et à leur masse moléculaire. La littérature montre que les HAP « légers » (2 et 3 cycles) sont plus accessibles à un traitement biologique alors que les HAP « lourds » (4 cycles et plus) sont plus réfractaires. Il apparaît donc nécessaire de connaître la distribution par famille (nombre de cycles).

Les corrélations montrées précédemment ont fait ressortir que l'absorbance à 288 nm était particulièrement bien représentative des HAP lourds. C'est pourquoi le rapport d'absorbance $A_{254\text{nm}} / A_{288\text{nm}}$ est proposé pour estimer les variations de distribution des HAP (lourds et légers) qui accompagnent un traitement de décontamination, ainsi que l'atténuation naturelle. Ce rapport d'absorbance a été déterminé pour l'ensemble des sols étudiés (tableaux 3.11 et 3.12).

| SOLS POLLUES | | SOLS TRAITES | |
|--------------|---------------------------------------|--------------|---------------------------------------|
| Référence | $A_{254\text{ nm}}/A_{288\text{ nm}}$ | Référence | $A_{254\text{ nm}}/A_{288\text{ nm}}$ |
| AT | 3,0 | A1S | 1,40 |
| B | 1,88 | A1P | 1,36 |
| C | 1,57 | A2S | 1,48 |
| | | A2P | 1,67 |
| | | A3S | 1,61 |
| | | A3P | 1,57 |

Tableau 3.11 : Rapport d'absorbance $A_{254\text{nm}} / A_{288\text{nm}}$ pour les sols des sites A, B et C.

| SOLS « POLLUES » | | SOLS « PEU POLLUES » | |
|------------------|-------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|
| Référence | $A_{254\text{nm}}/A_{288\text{nm}}$ | Référence | $A_{254\text{nm}}/A_{288\text{nm}}$ |
| D1 | 1,4 | D3 | 3,11 |
| D2 | 1,43 | D6 | 1,78 |
| D4 | 1,3 | D8 | 1,48 |
| D5 | 1,6 | D10 | 1,43 |
| D7 | 2,62 | D14 | 1,66 |
| D9 | 1,47 | D17 | 1,55 |
| D11 | 1,43 | D19 | 1,46 |
| D12 | 3,86 | D20 | 1,41 |
| D13 | 2,96 | D22 | 1,81 |
| D15 | 1,56 | D24 | 1,66 |
| D16 | 1,33 | D25 | 2,35 |
| D18 | 2,44 | D26 | 1,66 |
| D21 | 3,40 | D27 | 1,53 |
| D23 | 1,32 | D28 | 2,14 |
| | | D29 | 1,92 |
| | | D30 | 1,69 |

Tableau 3.12 : Rapport d'absorbance $A_{254\text{nm}} / A_{288\text{nm}}$ pour les sols du site D.

Ce rapport varie, pour les sols étudiés, entre des valeurs comprises entre 1 et 4 et est relié à la proportion de HAP à trois cycles (déterminée par HPLC) présents dans chaque échantillon. La figure 3.18 met en évidence une bonne corrélation ($r^2 = 0,9$) entre ces deux paramètres.

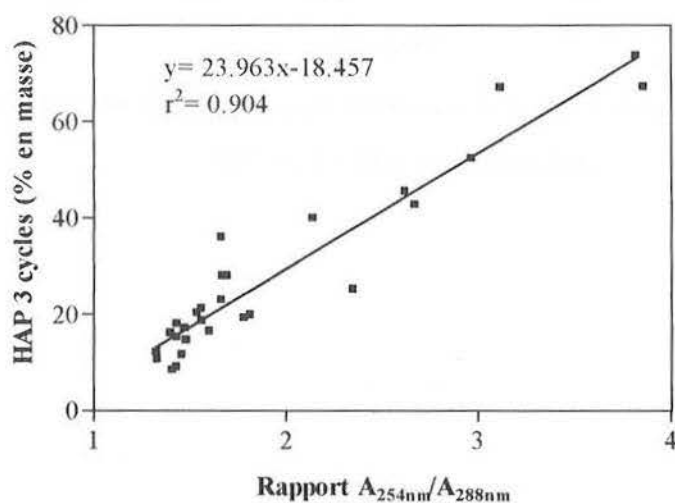


Figure 3.18 : Corrélation rapport ($A_{254\text{nm}} / A_{288\text{nm}}$) - proportion HAP 3 cycles.

Une valeur supérieure à 3 du rapport est associée à une proportion importante de HAP légers (>50% en masse), susceptibles de se dégrader dans le temps par voie biologique. Une valeur voisine de 1 correspond à une faible teneur en HAP légers (environ 10%). La pollution d'un tel sol n'évoluera plus significativement dans le temps.

Ce rapport apparaît donc comme un indicateur de l'évolution potentielle de la pollution par HAP d'un sol contaminé et donc de la maturité du sol. Il sera appelé, par la suite, indice de maturité.

La pertinence de cet indice a été validée pour les essais de traitement biologique menés au laboratoire (figures 3.19 et 3.20). On observe une diminution de l'indice durant le traitement pour les sols susceptibles d'évolution.

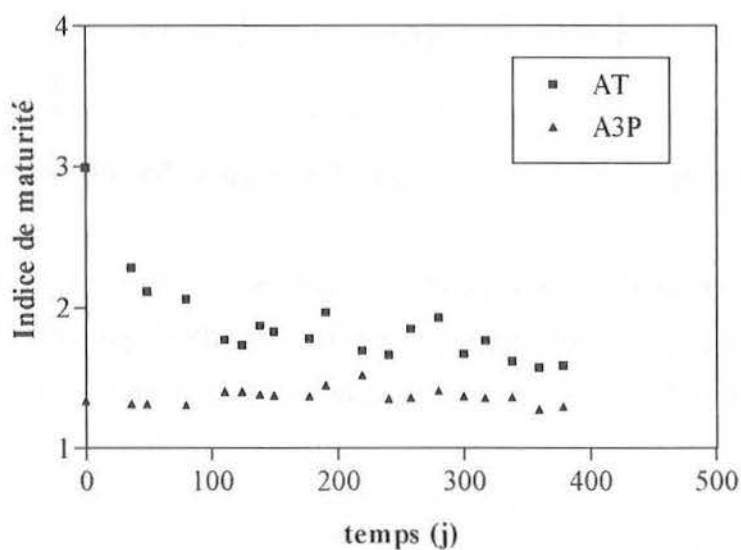


Figure 3.19 : Evolution de l'indice de maturité (A_{254nm} / A_{288nm}) au cours du traitement biologique des sols AT et A3P.

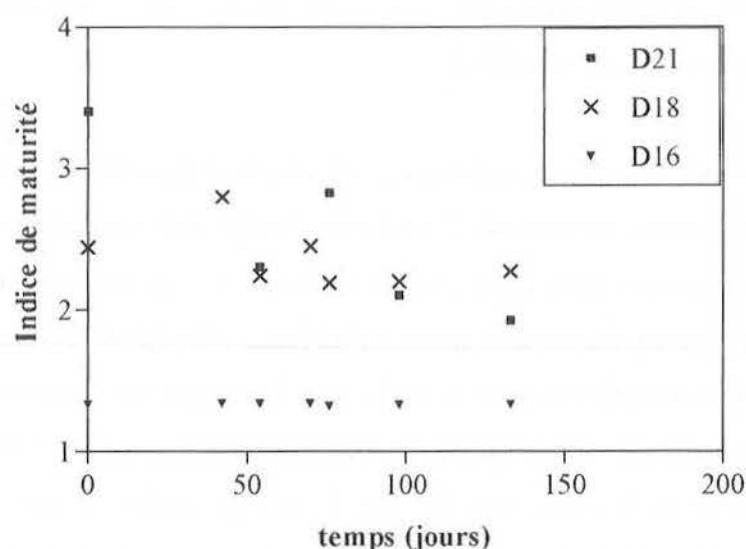


Figure 3.20 : Evolution de l'indice de maturité (A_{254nm} / A_{288nm}) au cours du traitement biologique des sols D16, D18 et D21.

Le tableau 3.13 rassemble les performances de traitement biologique estimées par l'évolution de l'indice de maturité (A_{254nm} / A_{288nm}) pour l'ensemble des essais en colonne.

| Sol | A3P | AT | D16 | D18 | D21 |
|----------------|------|------|------|------|------|
| Indice initial | 1,33 | 3,00 | 1,33 | 2,44 | 3,40 |
| Indice final | 1,30 | 1,60 | 1,33 | 2,27 | 1,93 |

Tableau 3.13 : Evolution de l'indice de maturité (A_{254nm} / A_{288nm}) pour le traitement des sols.

Après un an de traitement, on observe un abattement de la pollution globale de 56 % et 38 % respectivement pour les sols AT et A3P. D'autre part, l'indice de maturité diminue fortement pour AT et reste stable pour A3P (figure 3.19). Les valeurs minimales sont proches de 1,5 indiquant que les sols ont atteint un état de stabilisation.

Les résultats présentés pour les sols du site D sont obtenus après 5 mois de traitement biologique. Comme pour les deux sols précédents, l'indice de maturité est en accord avec les performances de dépollution. En effet, le sol D16, plus riche en HAP lourds (indice proche de 1), se montre récalcitrant au traitement (abattement de 17%). Alors

que pour les sols D18 et D21 (indices de 2,4 et 3,4), les deux tiers des HAP présents sont éliminés après cinq mois de traitement.

Les essais menés en colonne de laboratoire ont permis d'évaluer les performances de dégradation après deux mois de traitement. En terme de filière de réhabilitation, il serait intéressant de pouvoir prédire plus rapidement la traitabilité d'un sol contaminé. A cet effet, des tests respirométriques, sur une vingtaine de jours, ont été mis en oeuvre sur les échantillons du site D ayant fait l'objet d'un traitement biologique en colonne (protocole en annexe 2). La consommation en oxygène est alors mesurée. L'évolution de celle-ci au cours des essais menés sur les trois sols du site D est représentée en figure 3.20. On constate une augmentation rapide durant les 10 premiers jours puis une stabilisation.

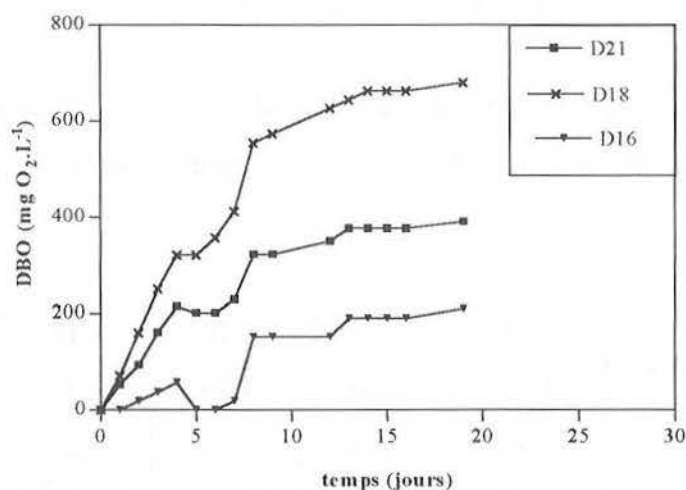


Figure 3.21 : Evolution au cours du temps de la consommation d'oxygène.

Ces essais montrent une activité biologique variable selon les sols. Elle est plus importante pour le sol D18 et moindre pour l'échantillon D16.

Les spectres UV ont été acquis, après extraction à l'acétonitrile des sols, au temps T= 0 et T= 20 jours. Ils sont regroupés en figure 3.22.

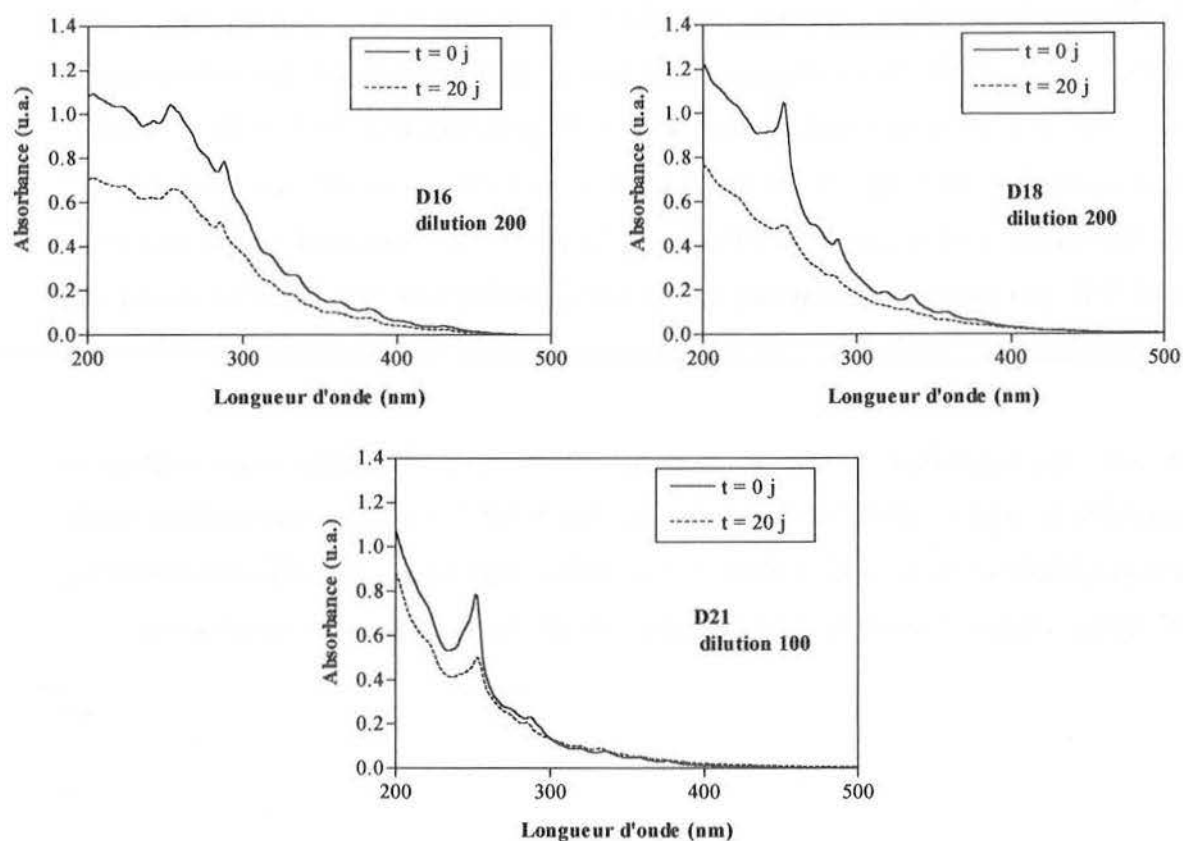


Figure 3.22 : Suivi des essais de respirométrie par spectrophotométrie UV.

On constate, pour chaque sol, un comportement similaire à celui observé lors du traitement en colonne. Une diminution de l'absorbance sur l'ensemble du domaine spectral étudié, après 20 jours de traitement. En particulier, l'intensité à 254 nm décroît, montrant ainsi un abattement de la concentration globale en HAP.

Les résultats des essais de respirométrie sont présentés dans le tableau 3.14 (les résultats obtenus par HPLC sont proposés en annexe 3).

| Sol | D16 | D18 | D21 |
|----------------------------|------|------|------|
| Abattement HAP totaux (%)* | 36 | 75 | 70 |
| Indice initial | 1,33 | 2,44 | 3,40 |
| Indice final | 1,30 | 1,86 | 2,45 |

*estimé par HPLC

Tableau 3.14 : Résultats des essais respirométriques pour les sols du site D.

L'évolution des indices montre que l'activité respiratoire s'accompagne d'une dégradation des HAP. Après 20 jours de traitement, les rendements d'élimination estimés par HPLC sont respectivement de 36, 75 et 70 % pour sols D16, D18 et D21. L'indice de maturité décroît pour les échantillons D18 et D21, montrant ainsi que les sols correspondants sont susceptibles d'évolution au cours d'un traitement biologique. Pour le sol D16, cet indice reste constant ce qui traduit visiblement une faible traitabilité par voie biologique.

Le test respirométrique constitue ainsi une procédure simplifiée pour évaluer la traitabilité biologique d'un sol contaminé par des HAP. L'indice de maturité est validé comme un indicateur. Un indice élevé (> 3) indique une forte potentialité de traitabilité, à l'opposé, un indice voisin de 1 correspond à un sol dont la traitabilité sera limitée.

3.3- DU LABORATOIRE AU TERRAIN

Le diagnostic d'un sol contaminé requiert un screening de la pollution qui passe par une série de prélèvements et d'analyses. Dans ce cadre, le développement de méthodes de terrain, rapides, fiables et peu coûteuses prend tout son sens. C'est pourquoi la méthodologie de laboratoire a été adaptée en vue du développement d'un kit de caractérisation rapide des HAP dans un sol contaminé.

La transposition sur le terrain requiert l'emploi de procédures simples et fiables, nécessitant peu de manipulations et de qualifications de l'opérateur. Elle a porté sur les trois étapes (prétraitement du sol, extraction et spectrophotométrie UV) de la méthodologie de laboratoire. Un schéma de cette adaptation est présenté dans la figure 3.23. La transposition est détaillée par la suite, étape par étape.

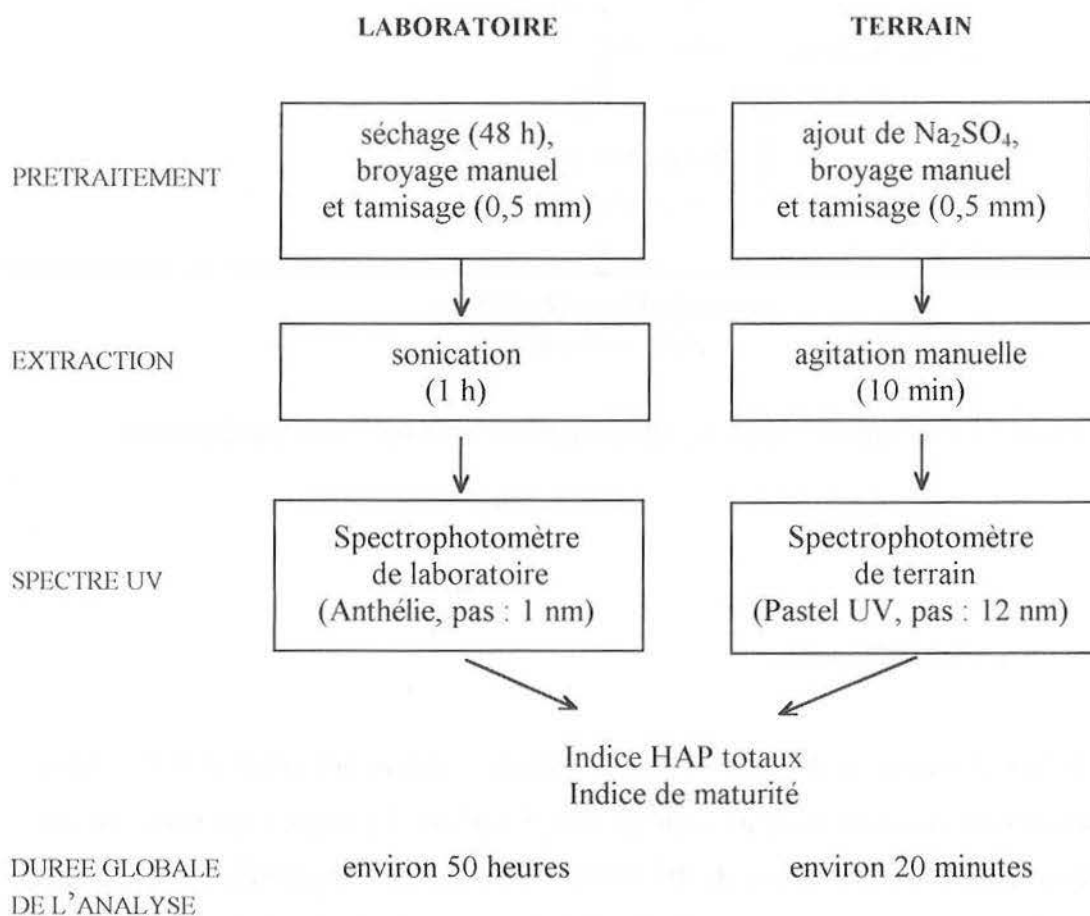


Figure 3.23 : Adaptation de la méthodologie aux conditions de terrain.

3.3.1.1- Prétraitement de l'échantillon

L'objectif de cette étape a été de réduire le temps de séchage de l'échantillon et de faciliter son broyage. En effet, au laboratoire, la préparation demande une étape de séchage (24 à 72 heures) suivie d'un broyage manuel (10 min pour 10 g). Le séchage des sols a été grandement amélioré par addition de sulfate de sodium anhydre. Ainsi conditionné, le broyage manuel de l'échantillon (mortier et pilon) est aisé.

Le schéma du prétraitement des échantillons de sol retenu est proposé dans la figure 3.24.

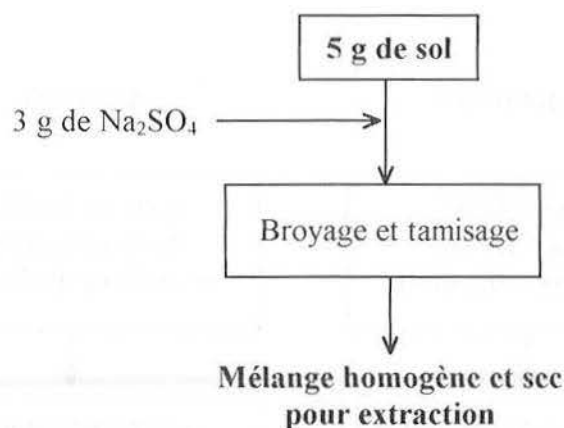


Figure 3.24 : Schéma du prétraitement des échantillons de sol sur le terrain.

3.3.1.2- Extraction

La technique d'extraction doit être simple et efficace. Le matériel utilisé doit être léger, peu encombrant et autonome d'un point de vue électrique. Le choix s'est porté sur une extraction manuelle d'une durée de 10 minutes. Des essais comparatifs ont été menés entre l'agitation manuelle et la sonication. Plusieurs granulométries de broyage ont été testées simultanément afin d'estimer l'impact de ce paramètre sur l'efficacité de l'extraction manuelle. La figure 3.25 regroupe les résultats obtenus.

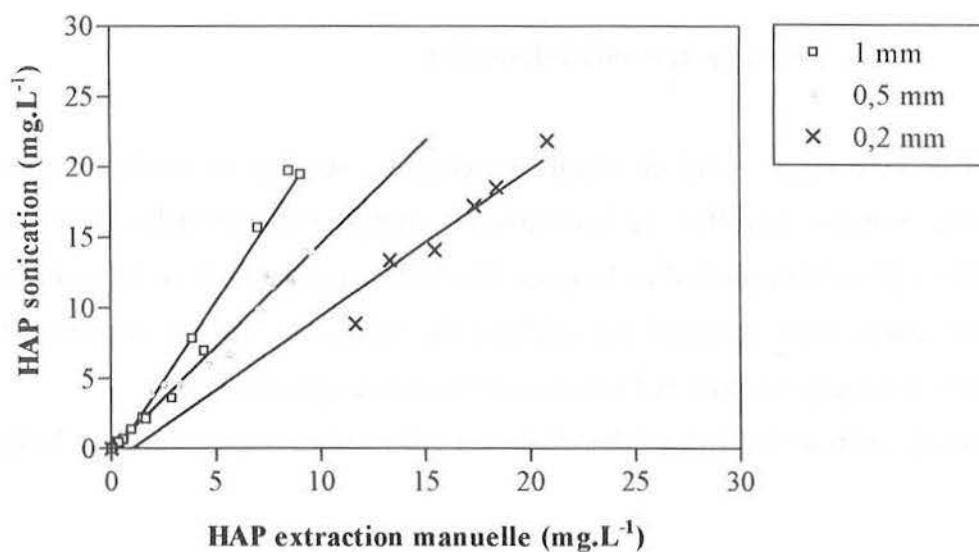


Figure 3.25 : Comparaison de l'efficacité du tamisage - extraction.

Les rendements d'extraction obtenus après 10 minutes d'agitation manuelle sont inférieurs à ceux obtenus après 1 heure de sonication, pour des granulométries de 0,5 et 1 mm. Ils sont à peu près équivalents pour une granulométrie de 0,2 mm. Cependant, le temps de broyage pour obtenir cette finesse est important (30 minutes) contre 10 minutes pour une granulométrie de 0,5 mm. C'est pourquoi cette dernière a été retenue. Une bonne corrélation a été obtenue entre l'extraction par sonication et l'extraction manuelle (figure 3.26).

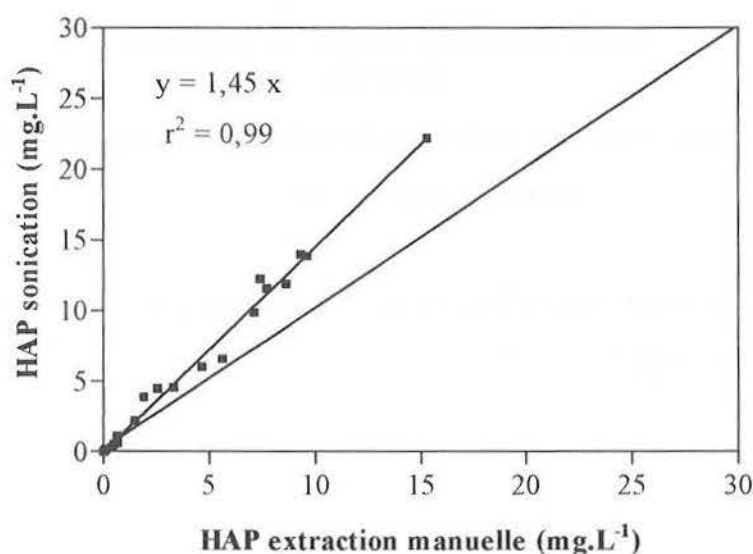


Figure 3.26 : Corrélation obtenue pour la granulométrie retenue (0,5 mm).

Pour tenir compte de la différence de rendement entre les deux techniques d'extraction, un facteur correctif (1,45) correspondant à la pente de la droite de la figure 3.25, est systématiquement appliqué aux résultats de l'agitation manuelle. Celui-ci est programmé au niveau du spectrophotomètre UV. Il a été également vérifié que l'indice de maturité était indépendant de la technique d'extraction (figure 3.27).

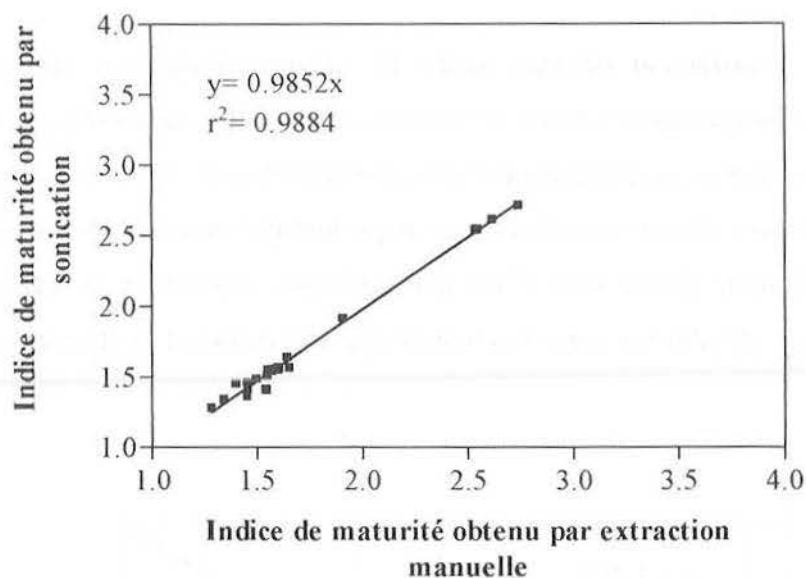


Figure 3.27 : Comparaison entre les indices de maturité obtenus après extraction manuelle et sonication.

L'extrait organique est ensuite filtré à l'aide d'un système seringue - filtre (membranes en fibre de verre GF/C de 2 μ m).

3.3.1.3- Le spectrophotomètre

L'acquisition du spectre UV est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre portable, le Pastel UV développé par la société Secomam.

La détection du signal est assurée par un système de photodiodes assurant une bande passante de 12 nm, sur une fenêtre de longueurs d'onde comprise entre 204 et 321 nm. La cuve de mesure permet de choisir un trajet optique de 5 ou 10 mm. Son autonomie dépasse les 100 mesures (batterie en pleine charge) et le Pastel UV peut mémoriser 200 mesures.

Compte tenu du pas de mesure de 12 nm du Pastel UV, les longueurs d'onde d'acquisition du signal les plus proches de 254 et 288 nm sont respectivement 251 et 287 nm. La teneur en HAP totaux (absorbance à 251 nm) et l'indice de maturité ($A_{251\text{ nm}}/A_{287\text{ nm}}$) ont été calculés et une bonne corrélation a été obtenue (figure 3.28 et 3.29).

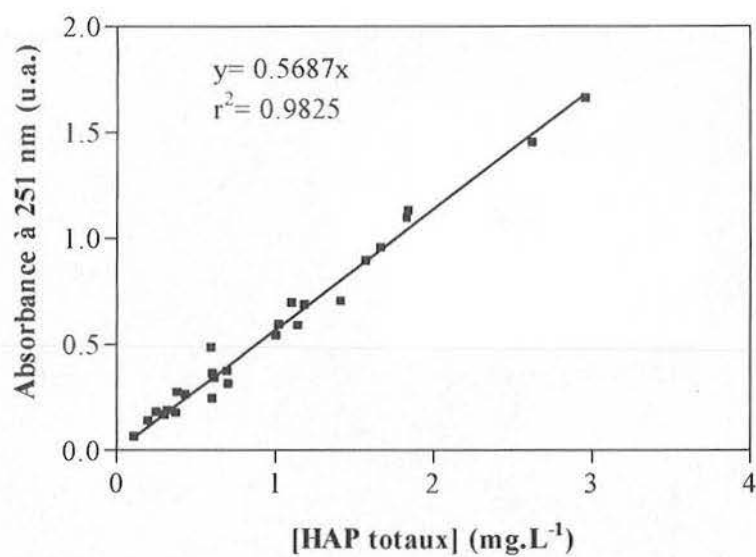


Figure 3.28 : Droite d'étalonnage à 251 nm.

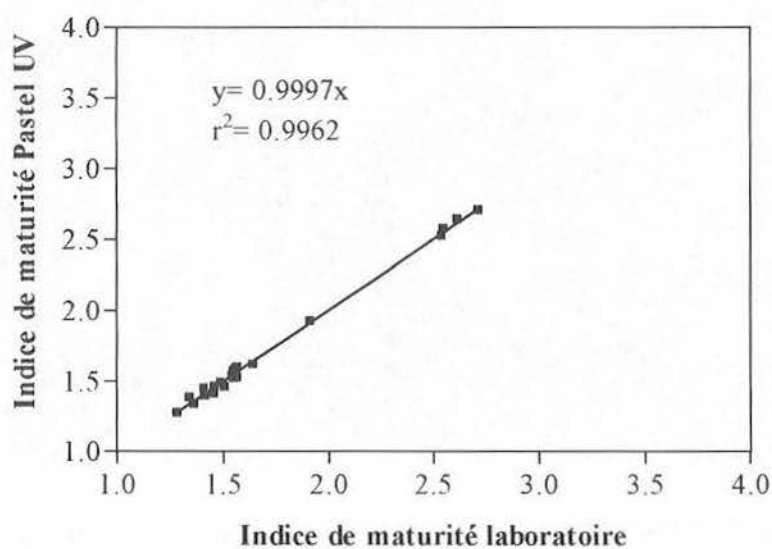


Figure 3.29 : Comparaison des indices de maturité selon l'appareil de mesure.

Le Pastel UV a été paramétré et affiche directement les valeurs de l'indice HAP et de l'indice de maturité. Le kit de caractérisation développé à l'issue de ces adaptations est présenté dans la figure 3.30.

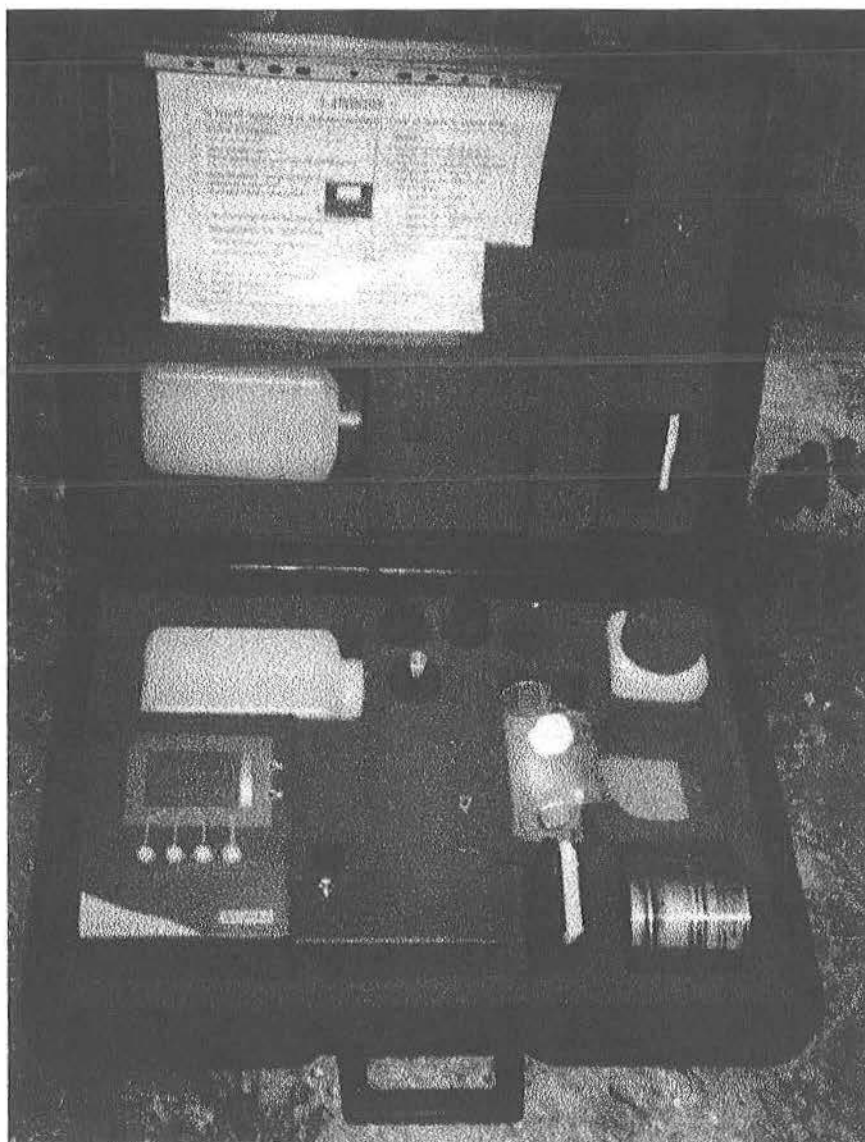


Figure 3.30 : Photographie du kit de caractérisation rapide des HAP dans les sols pollués.

CONCLUSION

CONCLUSION

CONCLUSION

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont omniprésents dans l'environnement et sont recherchés activement du fait de leur potentiel cancérigène. Dans les sols, ils sont également susceptibles de contaminer les eaux souterraines et d'induire un risque sanitaire. La réhabilitation des sites contaminés par des HAP est donc désormais une nécessité. La définition des objectifs de cette réhabilitation, basée sur une étude simplifiée des risques, est conditionnée par les résultats du diagnostic initial. Les outils analytiques de laboratoire dont on dispose pour le réaliser sont principalement les techniques chromatographiques. Elles sont souvent complexes et requièrent une haute technicité.

L'objectif du travail a été de développer une procédure simple d'estimation des HAP dans un sol contaminé et de l'adapter aux conditions de terrain. La méthodologie proposée s'articule en trois étapes : prétraitement de l'échantillon, extraction à l'acétonitrile, et acquisition du spectre UV de l'extrait organique de sol. Du fait du caractère lipophile des HAP, des conditions optimales d'extraction ont été recherchées. Pour ce qui est de l'analyse, le choix s'est porté sur la spectrophotométrie UV du fait, d'une part, de la réponse spectrale intéressante des HAP dans le domaine UV-Visible et, d'autre part, de la simplicité et de la rapidité de cette technique. Diverses méthodes d'exploitation des spectres UV (corrélation à une ou plusieurs longueurs d'onde, déconvolution mathématique) ont été utilisées. Les HAP recherchés sont ceux retenus par l'USEPA.

Les résultats obtenus ont conduit au développement d'outils simples pour l'étude de sols contaminés par des HAP.

- L'indice HAP permet, par mesure directe de l'absorbance à 254 nm sur le spectre UV de l'extrait organique de sol, d'estimer rapidement la concentration globale en HAP d'un sol contaminé. Une bonne corrélation avec les données chromatographiques a été obtenue sur environ 80 échantillons de sol brut ou traité. Des teneurs allant de 0,02 à 50 g. kg⁻¹ peuvent être mesurées, moyennant une dilution adéquate de l'extrait brut. Dans tous les cas, le temps d'acquisition du résultat ne requiert pas plus d'une minute.

- Une exploitation plus fine du spectre UV, basée sur une approche multicomposants, a été menée en utilisant deux bases de spectres de référence différentes, adaptées au domaine de longueurs d'onde choisi pour réaliser la déconvolution. Cette méthode d'exploitation avancée a permis de discriminer certains HAP. Ainsi, dans le cadre d'un diagnostic initial, une indication de présence ou d'absence de ces HAP peut être donnée très rapidement. Il est à noter que le benzo[a]pyrène, recherché pour son caractère cancérigène, en fait partie. La limite de quantification a été estimée, en moyenne, à $0,01 \text{ g. kg}^{-1}$.
- Le potentiel d'évolution par voie biologique de la pollution par HAP peut être prédit. Un indice de maturité d'un sol contaminé, défini par le rapport d'absorbance $A_{254\text{nm}} / A_{288\text{nm}}$ est obtenu par lecture directe du spectre UV. Il a été corrélé à la proportion de HAP légers susceptibles de se dégrader naturellement et validé dans le cadre d'un traitement biologique en laboratoire. Cet indice constitue un indicateur du degré de stabilisation d'un sol contaminé par des HAP.
- L'ensemble de ces outils est adapté au suivi de l'atténuation naturelle et permet de réaliser une cartographie de la pollution d'un site contaminé afin de définir des zones plus particulièrement sensibles.

L'adaptation au terrain a conduit au développement d'un kit de caractérisation rapide des HAP dans les sols. Le gain de temps réalisé au niveau de chacune des étapes permet d'obtenir un résultat en une vingtaine de minutes. Ce kit répond aux exigences de simplicité, rapidité et fiabilité exprimés par les industriels en charge de la gestion de sols contaminés. Il peut également constituer un outil d'aide au choix d'une filière de réhabilitation.

En terme de perspectives, le kit de diagnostic rapide proposé, associé à des mesures géotechniques, permettrait de définir non seulement la typologie d'un sol mais également son degré et son gradient de pollution par des HAP. Cette complémentarité de deux techniques constitue un moyen peu coûteux de déterminer en direct une concentration de la pollution en HAP selon la profondeur des carottages géotechniques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

COLLEGE OF BUSINESS

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ADEME

Détection et caractérisation appliquées aux sites pollués, Investigations géophysiques et mesures des polluants sur site, ADEME Editions, Angers, 168 p., 1997.

ADEME

Techniques de traitement par voie biologique des sols pollués, ADEME Editions, Angers, 248 p., 1998.

AFNOR

NF T 90-115, Dosage de 6 hydrocarbures aromatiques polycycliques, Méthode par chromatographie liquide haute pression (CLHP), 12 p., Septembre 1988, dans Essais des eaux, recueil de normes françaises, Ed. AFNOR, Paris, 1996.

AFNOR

Qualité des sols, recueil de normes françaises, Ed. AFNOR, Paris, 1996.

AFNOR

NF ISO 13877, Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques, méthode par chromatographie liquide à haute performance, Qualité du sol, 1998.

ANDELMAN J. B., SUESS M. J.

Polynuclear aromatic hydrocarbons in the water environment, *Bull. Wld Hlth Org.*, 43, pp. 479-508, 1970.

BAEK S. O., FIELD R. A., GOLDSTONE M. E., KIRK P. W., LESTER J. N., PERRY R.

A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior, *Water, Air, and Soil Pollution*, Vol. 60, No. 3-4, pp. 279-300, 1991.

BARANOWSKA I., SZEJA W., WASILEWSKI P.

The analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in extracts by adsorption and reversed phase thin layer chromatography, *Journal of Planar Chromatography*, Vol.7, pp. 137-141, 1994.

BARBE P.

Etude du comportement des HAP sur d'anciens sites d'activité de la pyrolyse du charbon et analyse des modèles de transport de polluants organiques, Rapport CNRSP/97/04, 100 p., Septembre 1997.

BARNABAS I. J., DEAN J. R., FOWLIS I. A., OWEN S. P.

Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from highly contaminated soils using microwave energy, *Analyst*, 120, pp. 1897-1904, 1995.

BEDHOME R.

Carbochimie et pétrochimie, A- Carbochimie, Corpus 3, pp. 969-973, Encyclopædia Universalis, Ed. Encyclopædia Universalis, Paris, 1995.

BIDAUD C.

Biodégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques- Approche microbiologique et application au traitement d'un sol pollué, *Thèse de doctorat*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne- Institut National Polytechnique de Grenoble, 29 juin 1998, n° 188CD.

BLANKERHORN I., MEIJER D., van DELFT R. J.

Inter-laboratory comparison of methods used for analysing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil samples, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 343, Fasc. 6, pp. 497-504, 1992.

BLUMER M.

Polycyclic aromatic compounds in nature, *Sci. Am.*, 234, pp. 34-46, 1976.

BOUCHEZ M., BLANCHET D., HASELER F., VANDECASTEELE J.- P.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement, 1^{ère} partie : propriétés, origines, devenir, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, Vol. 51, No. 3, pp. 407-419, mai-juin 1996.

BRGM

Gestion des sites (potentiellement) pollués, version 1, BRGM Editions, Orléans, 500 p., 1997.

BRILIS G. M., MARSDEN P. J.

Comparative evaluation of soxhlet and sonication extraction in the determination of polynuclear aromatic hydrocarbons, *Chemosphere*, Vol. 21, Nos. 1-2, pp. 91-98, 1990.

BROWN R. S., LUONG J. H. T., SZOLAR O. H. J., HALASZ A., HAWARI J.

Cyclodextrin-modified capillary electrophoresis: determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soils, *Anal. Chem.*, 68, pp. 287-292, 1996.

BRÜGGEMANN O., FREITAG R.

Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil samples by micellar electrokinetic capillary chromatography with photodiode-array detection, *Journal of Chromatography A*, 717, pp. 309-324, 1995.

CAVALIERI E., HIGGINBOTHAM S., ROGAN E. G.

Dibenzo[a,l]pyrene: the most potent carcinogenic aromatic hydrocarbon, *Polycyclic Aromatic Compounds*, Vol. 6, pp. 177-183, 1994.

CAZIER F., DEGANS E., DUVAL M. N., DUBOURGUIER H. C.

Identification of pollutants in soils of former coal industries by GC/MS and HPLC/MS, *International Symposium ENVIRONMENTAL BIOTECHNOLOGY*, Part II Posters, pp. 209-212, Ed. VERACHTERT H., VERSTRAETE W., Oostende, April 21-23, 1997.

CERNIGLIA C. E.

Microbial metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Advances in Applied Microbial*, 30, pp. 31-71, 1984.

CERNIGLIA C. E.

Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Biodegradation*, 3, pp. 351-368, 1992.

CERNIGLIA C. E.

Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Curr. Opinion in Biotechnol.*, 4, pp. 331-338, 1993.

CHEN S. C., RAO P. S. C., LEE L. S.

Evaluation of extraction and detection methods for determining polynuclear aromatic hydrocarbons from coal tar contaminated soils, *Chemosphere*, Vol. 32, No. 6, pp. 1123-1132, 1996.

CIEPE

La réhabilitation des sites et des sols pollués, Cahiers juridiques, 9 p., [On-line], Oct. 1996, available from internet : <URL:<http://www.ccip.fr/bourse-des-dechets/cahiers/crehabil.html>>.

CONNELL D. W.

Basic concepts of environmental chemistry, Ed. Lewis, CRC Press LLC, Boca Raton (Florida), 1997.

COSTES J.-M., DRUELLE V.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement: la réhabilitation des anciens sites industriels, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, Vol. 52, No. 4, pp. 425-440, juillet-août 1997.

COUSINS I. T., KREIBICH H., HUDSON L. E., LEAD W. A., JONES K. C.

PAHs in soils: contemporary UK data and evidence for potential contamination problems caused by exposure of samples to laboratory air, *The Science of the Total Environment*, Vol. 203, No. 2, pp. 141-156, 1997.

CUTRIGHT T.J.

Polycyclic aromatic hydrocarbons biodegradation and kinetics using *Cunninghamella echinulata* var. *elegans*, *International Biodeterioration and Biodegradation*, pp. 397-408, 1995.

DAFFERN J., GERRARD C. M., McFARLAND R.

Regulatory and non-regulatory control of contaminated sites, in *Geotechnical Management of Waste and Contamination*, Ed. Fell, Phillips & Gerrard, Rotterdam, pp. 59-126, 1993.

DEAN J.R.

Accelerated solvent extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil, *Analytical Communications*, Vol. 31, pp. 191-192, 1996.

DUCREUX J., LAFARGUE E., BOCARD C., MARQUIS F., PILLOT D.

Utilisation de la méthode Rock-Eval pour l'évaluation des sols contaminés par des composés hydrocarbonés, *Analisis*, Vol. 25, No. 9-10, pp. M46-50, 1997.

DUVAL M.- N.

Biodégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les sols de friches charbonnières: application à la bioremédiation, *Thèse de Doctorat* de l'Université de Technologie de Compiègne, 5 juin 1998.

DYREBORG S., ARVIN E.

Creosote leaching from a contaminated saturated sand column, *Environmental Technology*, Vol. 15, Fasc. 9, pp. 871-878, 1994.

EDWARDS N. T.

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the terrestrial environment- a review, *Journal of Environmental Quality*, Vol. 12, No. 4, pp. 427-441, 1983.

EL KHORASSANI H.

Caractérisation d'effluents industriels par spectrophotométrie ultraviolette appliquée à l'industrie pétrochimique, *Thèse de Doctorat* de l'Université d'Aix-Marseille I, Chimie de l'environnement, 28 octobre 1998.

ELLIS B., HAROLD P., KRONBERG H.

Bioremediation of a creosote contaminated site, *Environmental Technology*, Vol. 12, No. 5, pp. 447-459, 1991.

FARIAS M. C., MOSS D. W., JEWELL C. M.

A rapid screening technique for analysis of volatile organic compounds (VOC's) in groundwater and soil, in *Geotechnical Management of Waste and Contamination*, Ed. Fell, Phillips & Gerrard, pp. 385 - 388, 1993.

FREEMAN D.J., CATTELL F.C.R.

Woodburning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environmental Science and Technology*, 24, pp. 1581-5, 1990.

GARRIGUES Ph., NARBONNE J. F., LAFABRIE M., RIBERA D., LEMAIRE P., RAOUX C., MICHEL X., SALAUN J. P., MONOD J. L., ROMEO M.

Banking of environmental samples for a short-term biochemical and chemical monitoring of organic contamination in coastal marine environments: the GICBEM experience (1986-1990), *The Science of the Total Environment*, Vol. 139/140, pp. 225-236, 1993.

GENNADIEV A. N., KOZIN I. S., PIKOSKI Y. I.

Pedochemistry of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Eurasian Soil Science*, Vol. 30, No. 3, pp. 249-257, 1997.

GODSY E. M., GOERLITZ D. F., GRBIC-GALIC D.

Methanogenic biodegradation of creosote contaminants in natural and simulated ground-water ecosystems, *Ground Water*, Vol. 30, No. 2, pp. 232-242, 1992.

GÖRÖG S.

Ultraviolet - visible spectrophotometry in pharmaceutical analysis, Ed. CRC Press, Boca Raton, 390 p., 1995.

GOYER S., JAOUICH A., MORENCY M., COUILLARD D.

Techniques de restauration de sites contaminés par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP): I- Fondements et procédés biologiques, *Vecteur Environnement*, Vol. 28, No 1, pp. 43-53, 1995 (1).

GOYER S., JAOUICH A., MORENCY M., COUILLARD D.

Techniques de restauration de sites contaminés par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP): II- Procédés physiques, physico-chimiques et thermiques, *Vecteur Environnement*, Vol. 28, No 1, pp. 57-68, 1995 (2).

GREMM T. J., FRIMMEL F. H.

Application of liquid chromatography- particle beam mass spectrometry and gas chromatography- mass spectrometry for the identification of metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Chromatographia*, Vol. 38, No. 11/12, pp. 781-788, 1994.

HAMBY D. M.

Site remediation techniques supporting environmental restoration activities- a review, *The Science of the Total Environment*, 191, pp. 203-224, 1996.

HART S.

In situ bioremediation: defining the limits, *Environmental Science and Technology*, Vol. 30, No. 9, pp. 398A-401A, 1996.

HARVEY R. G.

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Ed. Wiley-VCH, New York, 1997.

HECHLER U., FISCHER J., PLAGEMANN S.

Comparison of different extraction methods for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 351, pp. 591-592, 1995.

HEITZER A., SAYLER G. S.

Monitoring the efficacy of bioremediation, *Trends of Biotechnology*, Vol. 11, No. 8, pp. 334-343, 1993.

HERMANN M.

Synergistic effects of individual polycyclic aromatic hydrocarbons on the mutagenicity of their mixtures, *Mutation Research*, Vol. 90, No. 4, pp. 399-409, 1981.

HYMAN M., BAGAASEN L.

Select a site cleanup technology, *Chemical Engineering Progress*, Vol. 93, No. 8, pp. 22-43, 1997.

IARC

Evaluations globales de la cancérogénicité pour l'homme, 36 p., [On-line], Nov. 1995 [modifié le 3.05.1999], available from internet : <URL: <http://www.iarc.fr/monoeval/crthall.html>>.

INRS

Fiche toxicologique n° 144, Benzo[a]pyrène, 4 p., 1992.

JULG A.

Aromaticité, Corpus 3, pp. 5-8, Encyclopædia Universalis, Ed. Encyclopædia Universalis, Paris, 1995.

KARICKHOFF S. W., BROWN D. S., SCOTT T. A.

Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments, *Water Research*, Vol. 13, pp. 241-248, 1979.

KÄSTNER M., BREUER-JAMMALI M., MAHRO B.

Enumeration and characterization of the soil microflora from hydrocarbon-contaminated soil sites able to mineralize polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 41, pp. 267-273, 1994.

KÄSTNER M., MAHRO B.

Microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil affected by the organic matrix of compost, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 44, pp. 668-675, 1996.

KAWAHARA F. K., DAVILA B., AL-ABED S. R., VESPER S. J., IRELAND J. C., ROCK S.

Polynuclear aromatic hydrocarbon (PAH) release from soil during treatment with Fenton's reagent, *Chemosphere*, Vol. 31, No. 9, pp. 4131-4142, 1995.

KEITH L. H., TELLIARD W. A.

Priority pollutants, I- a perspective review, *Environmental Science & Technology*, Vol. 13, pp. 416-423, 1979.

KOOTSTRA P. R., STRAUB M. H. C., STIL G. H., VAN DER VELDE E. G., HESSELINK W., LAND C. C. J.

Solid-phase extraction of polycyclic hydrocarbons from soil samples, *Journal of Chromatography A*, 697, pp. 123-129, 1995.

LANE W. F., LOEHR R.C.

Predicting aqueous concentrations of polynuclear aromatic hydrocarbons in complex mixtures, *Water Environ. Res.*, 67, No. 2, pp. 169-173, 1995.

LAUWERYS R. R.

Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles, 3^e édition, Ed. Masson, Paris, 695 p., 1992.

LEAHY M.C., BROWN R.A..

Bioremediation: optimizing results, *Chemical engineering*, pp. 108-116, May 1994.

LECOMTE P.

Les sites pollués, traitement des sols et des eaux souterraines, 2^e édition, Ed. Lavoisier Tec & Doc, Paris, 204 p., 1998.

LEE H. K., WRIGHT G. J., SWALLOW W. H.

A qualitative UV spectroscopic method as an initial guide to source origins of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environmental Pollution*, Vol. 49, No.3, pp. 167-175, 1988.

LICHTFOUSE E., BUDZINSKI H., GARRIGUES Ph., EGLINTON T. I.

Ancient polycyclic aromatic hydrocarbons in modern soils : ^{13}C , ^{14}C and biomarker evidence, *Org. Geochem.*, Vol. 26, Nos 5/6, pp. 353-359, 1997.

LIDE D. R.

Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, 1992, 2300 p..

LOEHR R. C., WEBSTER M. T.

Performance of long-term, field-scale bioremediation processes, *Journal of Hazardous Materials*, 50, pp.105-128, 1995.

LOIBNER A. P.

PAHs: rapid estimation of their bioavailability in soil, *Fourth International In Situ and On Site Bioremediation Symposium*, New Orleans, April 28-May 1, 1997, Ed. Batelle Press, Columbus, Vol. 5, pp. 617-622.

LOPEZ-AVILA V., YOUNG R., TEPLITSKY N.

Microwave-assisted extraction as an alternative to soxhlet, sonication, and supercritical fluid extraction, *Journal of AOAC International*, 79, pp.142-156, 1996.

MASTEN S. J., DAVIES S. H. R.

Efficacy of in-situ ozonation for the remediation of PAH contaminated soils, *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 28, No. 4, pp. 327-335, 1997.

MCDONALD P. P., ALMOND R. E., MAPES J. P., FRIEDMAN S. B.

PAH RIS[®] soil test- a rapid, on-site screening test for Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in soil, *Journal of AOAC International*, Vol. 77, No. 2, pp. 466-472, 1994.

METZGER J.

Benzénoïdes, Corpus 3, pp. 1027-1031, Encyclopædia Universalis, Ed. Encyclopædia Universalis, Paris, 1995.

MEYER J.-M. (a)

Le choix du site, s'assurer de la qualité du sol, *L'Usine Nouvelle*, No. 2474, pp. 54-56, 1994.

MEYER J.-M. (b)

Dépollution des sols , ça démarre! *L'Usine Nouvelle*, No. 2483, pp. 50-55, 1994.

MUNFORD J. L., HARRIS D. B., WILLIAMS K.

Indoor air sampling and mutagenicity studies of emissions from unvented coal combustion, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 21, No. 3, pp. 308-311, 1987.

NOEL L., AUTHIER-MARTIN M., PATRY G., MARCOUX A., JEAN P.

Quantitative analysis of PAH in pitch by HPLC with fluorescence detector, *Polycyclic Aromatic Compounds*, Vol. 9, pp. 373-380, 1996.

PARLANTI E.

Utilisation des hydrocarbures comme traceurs d'origine et d'évolution de la matière organique sédimentaire en milieu marin. Etude du Golfe de Gascogne (Programme Ecomarge), *Thèse de Doctorat*, Université de Bordeaux I, 1er Octobre 1990.

PERKAMPUS H.-H.

UV-VIS atlas of organic compounds, Part 1, 336 p., Second Edition, Ed. VCH, Weinheim, Germany, 1992.

PILLETTE J. F.

Application des techniques immuno-enzymatiques à la détection des pesticides, *Spectra 2000*, Vol. 21, No. 167, pp. 60-65, 1992.

PILLETTE J. F.

Une nouvelle méthode simple et rapide pour la détection des pollutions dans les sols, *Spectra Analyse*, No. 183, pp.55-58, 1995.

POTTECHER G., CUNY F., RODRIGUEZ C., CROZE V.

A simple evaluation of PAH concentrations by the processing of UV spectra of soil extracts, p. 25, in Final Program Abstracts of 17th *International Symposium on Polycyclic Aromatic Compounds*, October 25-29, Bordeaux, 1999.

QUELVEN E.

Mise au point d'un dosage immuno-enzymatique des hydrocarbures aromatiques polycycliques, *Thèse de Doctorat*, Université d'Aix-Marseille III, 18 Décembre 1997.

QUELVEN E., TJOLLYN S., ROCHER L., MILLE G., FOURNERON J.-D.

Development of a monoclonal antibody against polycyclic aromatic hydrocarbons, *Polycyclic Aromatic Compounds*, Vol. 00, pp. 1-11, 1998.

REIMER G., SUAREZ A.

Comparison of supercritical fluid extraction and Soxhlet extraction for the analysis of native polycyclic aromatic hydrocarbons in soils, *Journal of Chromatography A*, 699, pp. 253-263, 1995.

RICHNOW H. H., SEIFERT R., KÄSTNER M., MAHRO B., HORSFIELD B., TIEDGEN U., BÖHM S., MICHAELIS W.

Rapid screening of PAH- residues in bioremediated soils, *Chemosphere*, Vol. 31, No. 8, pp. 3991-3999, 1995.

RICHNOW H. H., SEIFERT R., HEFTER J., LINK M., FRANCKE W., SCHAEFER G., MICHAELIS W.

Organic pollutants associated with macromolecular soil organic matter: mode of binding, *Org. Geochem.*, Vol. 26, No. 11-12, pp. 745-758, 1997.

ROBBAT A., LIU T.-Y., ABRAHAM B. M.

On-site detection of polycyclic hydrocarbons in contaminated soils by thermal desorption gas chromatography / mass spectrometry, *Anal. Chem.* Vol. 64, pp. 1477-1483, 1992.

RODIER J.

L'Analyse de l'eau, Ed. DUNOD, Paris, 1996.

ROIG B.

Couplage UV/UV : applications analytiques environnementales, *Thèse de Doctorat* de l'Université d'Aix-Marseille I, Chimie de l'environnement, 17 juin 1999.

ROSSET R., CAUDE M., JARDY A.

Manuel pratique de chromatographie en phase liquide, Ed. Masson, Paris, 374 p., 1982.

ROGERS K. R., MASCINI M.

Biosensors for field analytical monitoring, *Field Analytical Chemistry and Technology*, Vol. 2, No. 6, pp. 317-331, 1998.

RULKENS W. H., HONDERS A.

Clean-up of contaminated sites: experiences in the Netherlands, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 34, No. 7-8, pp. 293-301, 1996.

SAIM N., DEAN J. R., PAUZI M. A., ZAKARIA Z.

An experimental design approach for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons from highly contaminated soil using accelerated solvent extraction, *Anal. Chem.*, Vol. 70, pp. 420-424, 1998.

SAX N. I.

Dangerous properties of hazardous materials, 5^e édition, Ed. Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.

SCHADE W., BUBLITZ J.

On-site laser probe for the detection of petroleum products in water and soil, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 30, No. 5, pp. 1451-1458, 1996.

SILVERSTEIN R. M., BASSLER G. C.

Identification des composés organiques, Ed. Masson et Cie, Paris, 1968.

SKOOG D. A., WEST D. M., HOLLER F. J.

Chimie analytique, 7^e édition, Ed. De Boeck Université, Paris, 970 p., 1997.

SPITZER T., KUWATSUKA S.

Simple method for the determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in soils by clean-up on XAD-2, *Journal of Chromatography*, 358, pp.434-437, 1986.

SUESS M. J.

The environmental load and cycle of polycyclic aromatic hydrocarbons, *The Science of the Total Environment*, Vol. 6, pp. 239-250, 1976.

THOMAS A. O., LESTER J. N.

The reclamation of disused gasworks sites : new solutions to an old problem, *The Science of the Total Environnement*, Vol. 152, pp. 239-260, 1994.

THOMAS O., THERAULAZ F., DOMEIZEL M., MASSIANI C.

UV spectral deconvolution: a valuable tool for waste water quality determination, *Environmental Technology*, Vol. 14, Fasc. 12, pp. 1187-1192, 1993.

THOMAS O.

Métrologie des eaux résiduaires, 192 p., Ed. Cebedoc, Liège, 1995.

THOMAS O., THERAULAZ F., AGNEL C., SURYANI S.

Advanced UV examination of wastewater, *Environmental Technology*, Vol. 17, pp. 251-261, 1996.

TOURAUD E., CRONE M., THOMAS O.

Rapid diagnosis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in contaminated soils with the use of ultraviolet detection, *Field Analytical Chemistry and Technology*, Vol. 2, No. 4, pp 221-229, 1998.

TRZESICKA-MLYNARZ D., WARD O. P.

Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by a mixed culture and its component pure cultures, obtained from PAH- contaminated soil, *Canadian Journal of Microbiology*, Vol. 41, Fasc. 6, pp. 470-476, 1995.

USEPA

Test methods for evaluating solid waste physical/chemical methods, 3000 Series Methods :

Method 3540C : Soxhlet extraction, 1996,

Method 3545 : Pressurized fluid extraction (PFE), 1996,

Method 3550B : Ultrasonic extraction, 1996.

Method 3561 : Supercritical fluid extraction for polynuclear aromatic hydrocarbons, 1996

[On-line], available from internet : <URL:<http://www.epa.gov/SW-846/3xxx.htm>>.

USEPA

Test methods for evaluating solid waste physical/chemical methods, 4000 Series Methods :

Method 4035 : Soil screening for polynuclear aromatic hydrocarbons by immunoassay, 1996.

[On-line], available from internet : <URL:<http://www.epa.gov/SW-846/4xxx.htm>>.

USEPA

Test methods for evaluating solid waste physical/chemical methods, 8000 Series Methods :

Method 8100 : Polynuclear aromatic hydrocarbons (gas chromatographic method), 1986,

Method 8270D : Semivolatile organic compounds by gas chromatography / mass spectrometry (GC/MS), 1998,

Method 8275A : Semivolatile organic compounds (PAHs and PCBs) in soils / sludges and solid wastes using thermal extraction / gas chromatography / mass spectrometry (TE/GC/MS), 1996,

Method 8310 : Polynuclear aromatic hydrocarbons (high performance liquid chromatographic method), 1986,

[On-line], available from internet : <URL:<http://www.epa.gov/SW-846/8xxx.htm>>.

USEPA

Site characterization analysis penetrometer system (SCAPS), innovative technology evaluation report, EPA-540-R-95-520, Août 1995.

USEPA

A citizen's guide to natural attenuation, EPA 542-F-96-015, Octobre 1996.

USEPA

Field analytical and site characterization technologies, summary of applications, EPA-542-R-97-011, Novembre 1997.

VAILLANT S.

La matière organique des eaux résiduaires urbaines : caractérisation et évolution, *Thèse de Doctorat* de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, Chimie et microbiologie de l'eau, le 21 janvier 2000.

VAN EMON J., LOPEZ-AVILA V.

Immunochemical methods for environmental analysis, *Anal. Chem.*, Vol. 64, No. 2, pp. 79A-88A, 1992.

WEISENFELS W. D., KLEWER H. J., LANGHOFF J.

Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by soil particles: influence on biodegradability and biotoxicity, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 36, pp. 689-696, 1992.

WHITE J. L.

An overview of immunotoxicology and carcinogenic polycyclic hydrocarbons, *Envir. Carcino. Revs.*, C4 (2), pp. 163-202, 1986.

WILD S. R., OBBARD J. P., MUNN C. I., BERROW M. L., JONES K. C.

The long-term persistence of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in an agricultural soil amended with metal-contaminated sewage sludges, *The Science of the Total Environment*, 101, 235-253, 1991.

WILSON S. C., JONES K. C.

Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) : a review, *Environment Pollution*, 81, pp. 229-249, 1993.

ZEMANEK M. G., POLLARD S. J. T., KENEFICK S. L., HRUDEY S. E.

Multi-phase partitioning and co-solvent effects for polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) in authentic petroleum- and creosote- contaminated soils, *Environmental Pollution*, Vol. 98, No. 2, pp. 239-252, 1997.

ANNEXES

1977

Annexe 1- Micro-organismes capables de dégrader les HAP.

| Bactéries | Cyanobactéries et algues | Moisissures | |
|-------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| <i>Acinobacter calcoaceticus</i> | <i>Agmenellum</i> | <i>Absidia glauca</i> | <i>Paneolus subbalteatus</i> |
| <i>Acinobacter</i> sp. | <i>quadruplicatum</i> | <i>Aspergillus niger</i> | <i>Penicilium chrysogenum</i> |
| <i>Aeromonas</i> sp. | <i>Anabaena</i> sp. | <i>Aspergillus ochraceus</i> | <i>Penicilium</i> sp. |
| <i>Alcaligenes denitrificans</i> | <i>Amphora</i> sp. | <i>Basidiobolus ranarum</i> | <i>Pestalotia</i> sp. |
| <i>Alcaligenes faecalis</i> | <i>Aphanocapsa</i> sp. | <i>Bjerkandera adusta</i> | <i>Phanaerochaete</i> |
| <i>Arthrobacter polychromogenes</i> | <i>Chlorella autotrophica</i> | <i>Bjerkandera</i> sp. | <i>chrysosporium</i> |
| <i>Arthrobacter</i> sp. | <i>Chlorella sorokiniana</i> | <i>Candida maltosa</i> | <i>Phycomyces blakesleeanus</i> |
| <i>Bacillus cereus</i> | <i>Chlamydomonas angulosa</i> | <i>Candida tropicalis</i> | <i>Phlyctochytrium reinboldtae</i> |
| <i>Beijerinckia</i> sp. | <i>Coccochloris elabens</i> | <i>Candida utilis</i> | <i>Phytophthora cinnamomi</i> |
| <i>Corynebacterium renale</i> | <i>Cylindrotheca</i> sp. | <i>Choanephora campinctor</i> | <i>Psilocybe cubensis</i> |
| <i>Flavobacterium</i> sp. | <i>Dunaliella tertiolecta</i> | <i>Chrysosporium pannorum</i> | <i>Psilocybe strictipes</i> |
| <i>Micrococcus</i> sp. | <i>Microcoleus</i> | <i>Circinella</i> sp. | <i>Psilocybe stuntzii</i> |
| <i>Moraxella</i> sp. | <i>chthonoplastes</i> | <i>Claviceps paspali</i> | <i>Psilocybe subaeruginascens</i> |
| <i>Mycobacterium</i> sp. | <i>Navicula</i> sp. | <i>Cokeromyces poitrassi</i> | <i>Ramaria</i> sp. |
| <i>Nocardia</i> sp. | <i>Nitzschia</i> sp. | <i>Conidiobolus gonimodes</i> | <i>Rhizoctonia solani</i> |
| <i>Pseudomonas cepacia</i> | <i>Oscillatoria</i> sp. | <i>Cunninghamella bainieri</i> | <i>Rhizophlyctis harderi</i> |
| <i>Pseudomonas fluorescens</i> | <i>Porphyridium cruetum</i> | <i>Cunninghamella elegans</i> | <i>Rhizopus oryzae</i> |
| <i>Pseudomonas paucimobilis</i> | <i>Selenastrum</i> | <i>Cunninghamella japonica</i> | <i>Rhizopus stolonifer</i> |
| <i>Pseudomonas putida</i> | <i>capricornutum</i> | <i>Emericellopsis</i> sp. | <i>Saccharomyces cerevisiae</i> |
| <i>Pseudomonas testosteroni</i> | <i>Synedra</i> sp. | <i>Epicoecum nigrum</i> | <i>Saprolegnia parasitica</i> |
| <i>Pseudomonas vesicularis</i> | <i>Ulva fasciata</i> | <i>Gilbertella persicaria</i> | <i>Smittium culicis</i> |
| <i>Pseudomonas</i> sp. | | <i>Gliocladium</i> sp. | <i>Smittium culisetae</i> |
| <i>Rhodococcus</i> sp. | | <i>Helicostylum piriforme</i> | <i>Smittium simuli</i> |
| <i>Staphylococcus auriculans</i> | | <i>Hyphochytrium catenoides</i> | <i>Sordaria fimicola</i> |
| <i>Streptomyces griseus</i> | | <i>Lindera pennisporea</i> | <i>Syncephaslastrum</i> |
| <i>Streptomyces</i> sp. | | <i>Mortierella verrucosa</i> | <i>racemosum</i> |
| <i>Vibrio</i> sp. | | <i>Mucor hiemalis</i> | <i>Thamnidium anomalum</i> |
| | | <i>Neurospora crassa</i> | <i>Trametes versicolor</i> |
| | | <i>Panaeolus cambodginiensis</i> | <i>Trichoderma viride</i> |
| | | | <i>Zygorhynchus moelleri</i> |

Micro-organismes capables de dégrader les HAP [d'après Cerniglia C. E., 1993].

2.1- Caractérisation des sols

2.1.1- Humidité et perte au feu des sols

L'humidité est déterminée selon la Norme NF ISO 11465 (1994) [AFNOR, 1996]. Les échantillons de sol sont séchés jusqu'à masse constante dans une étuve à 105 ± 5 °C (Thermosi, modèle SR 2000). La différence de masse avant et après séchage donne la teneur en eau du sol encore appelée humidité résiduelle. Elle s'exprime en % de sol humide.

L'échantillon de sol séché à 105 °C est ensuite placé dans un four (Ney, modèle Vulcan 3-550) à 525°C pendant 2 heures. Cette étape permet d'évaluer la quantité de matière organique volatilisée [Rodier J., 1996].

2.1.2- pH des sols dans l'eau

Le pH des sols est mesuré selon la Norme NF ISO 10390 (1994) [AFNOR, 1996]. Environ 4 g d'échantillon séché (tamisé à 4 mm) sont additionnés de 20 ml d'eau déminéralisée. Le mélange est agité pendant 5 min (table d'agitation Variomag HP6P, 300 rpm). Après 2 heures d'attente, l'équilibre est atteint et on procède à la mesure du pH après étalonnage du pH-mètre (pH-mètre Metrohm Herisau E512 avec électrode Prolabo).

2.1.3- Dénombrement et identification des souches bactériennes des sols

Matériels utilisés :

- eau physiologique préparée avec 9 g de NaCl pour 1 l d'eau déminéralisée,
- table d'agitation Variomag,
- autoclave Dufour et Igon, 180 L, n°765,
- étuve microbiologique de marque Jouan,
- gélose PCA (Plate Count Agar) de marque BioMérieux,
- galerie API 20E et API 20NE de marque BioMérieux :

API 20E pour les Enterobacteriaceae et autres bacilles Gram - négatifs non fastidieux

API 20NE pour les bacilles Gram - négatifs non entérobactéries et non fastidieux (ex. : *Pseudomonas*, *Acinobacter*, *Flavobacterium*, *Moraxella*, *Vibrio*, *Aeromonas*, etc).

Préparation des suspensions de sol

Dix grammes de sol (fraction 4 mm) sont mélangés à 40 ml d'eau physiologique stérile. Après 1 heure d'agitation (20°C, 100 rpm), la suspension est laissée pour décantation pendant 2 heures.

Dénombrement de la biomasse

Des dilutions décimales sont effectuées à partir des suspensions de sol (10^{-1} à 10^{-5}). Des géloses PCA sont ensuite ensemencées avec 0,1 ml des différentes dilutions. Les boîtes sont incubées pendant 24 heures dans une étuve thermostatée à 37 °C.

Identification des souches

Les différentes colonies observées lors du dénombrement sur gélose sont isolées et placées dans des galeries d'identification (API 20E et API 20NE).

2.1.4- Analyse des HAP par chromatographie liquide.

La chaîne HPLC est constituée d'un système de pompe Waters 600 couplé à un détecteur Varian 2550 réglé à 254 nm. L'injection est réalisée avec une vanne de type Rhéodyne volumée à 100 μ l. Les solvants utilisés sont l'eau ultrapure et l'acétonitrile de qualité HPLC (pureté : 99 %, Carlo Erba ou Riedel de Haën). Le dégazage continu des phases mobiles est assuré par barbotage d'hélium (3 bar, 50 mL.min⁻¹). La chaîne est pilotée par le logiciel Millénium 2.1 (Waters) qui permet également l'acquisition et l'intégration des chromatogrammes.

Les mélanges étalons des HAP sont fournis par Supelco (kit d'hydrocarbures aromatiques polycycliques EPA-S comprenant des solutions en HAP individuel à 200 mg.L⁻¹ et un mélange des 16 HAP à 5800 mg.L⁻¹ dans le méthanol). Ces solutions sont également utilisées pour l'étalonnage de la spectrophotométrie UV (bases de déconvolution).

Deux colonnes Supelco ont été utilisées pour nos analyses.

Colonne Supelcosil LC-18 :

Caractéristiques : 25 cm \times 4,6 mm DI, particules : 5 μ m,

Gradient d'élution : 0 - 5 min : 60 % H₂O- 40 % CH₃CN

5 - 30 min : gradient linéaire jusqu'à 100 % CH₃CN

35 - 45 min : 100 % CH₃CN

Débit de phase mobile : 1 mL.min⁻¹

Colonne Supelcosil LC-PAH :

Caractéristiques : 5 cm × 4,6 mm DI, particules : 3 µm,

+ colonne de garde : Supelguard, 4,6 mm DI, particules : 3 µm,

Gradient d'élution : 0 - 0,3 min : 60 % H₂O- 40 % CH₃CN

0 - 0,3 min : gradient linéaire jusqu'à 100 % CH₃CN

3 - 8 min : 100 % CH₃CN

Débit de phase mobile : 3 mL.min⁻¹.

Temps de rétention moyens des HAP (min) :

| Colonne | LC-18 | LC-PAH |
|----------------------------------|-------|--------|
| Naphtalène | 20,3 | 2,7 |
| Acénaphthylène | 21,6 | 2,9 |
| Acénaphthène/Fluorène | 23,6 | 3,3 |
| Phénanthrène | 25,3 | 3,4 |
| Anthracène | 24,7 | 3,6 |
| Fluoranthène | 26,5 | 3,8 |
| Pyrène | 27,2 | 3,9 |
| Benzo[a]anthracène / Chrysène | 28,8 | - |
| Benzo[a]anthracène | - | 4,3 |
| Chrysène | - | 4,4 |
| Benzo[b]fluoranthène | 30,6 | 4,8 |
| Benzo[k]fluoranthène | 30,9 | 5,0 |
| Benzo[a]pyrène | 31,6 | 5,1 |
| Dibenzo[a,h]anthracène | 32,1 | 5,4 |
| Indéno[1,2,3-c,d]pyrène | 33,4 | 5,7 |
| Benzo[g,h,i]pérylène | 33,7 | 5,9 |

Limites de détection des HAP (mg.kg⁻¹ de sol) :

| Colonne | LC-18 | LC-PAH |
|----------------------------------|--------------|-------------|
| Naphtalène | 0,066 | 0,33 |
| Acénaphthylène | 0,092 | 0,71 |
| Acénaphène/Fluorène | 0,055 | 0,43 |
| Phénanthrène | 0,005 | 0,02 |
| Anthracène | 0,003 | 0,01 |
| Fluoranthène | 0,018 | 0,13 |
| Pyrène | 0,019 | 0,14 |
| Benzo[a]anthracène / Chrysène | 0,008 | - |
| Benzo[a]anthracène | - | 0,03 |
| Chrysène | - | 0,02 |
| Benzo[b]fluoranthène | 0,008 | 0,03 |
| Benzo[k]fluoranthène | 0,010 | 0,03 |
| Benzo[a]pyrène | 0,009 | 0,03 |
| Dibenzo[a,h]anthracène | 0,036 | 0,12 |
| Indéno[1,2,3-c,d]pyrène | 0,007 | 0,02 |
| Benzo[g,h,i]pérylène | 0,023 | 0,07 |
| HAP totaux | 0,359 | 2,12 |

Gammes de concentration

| | Minima observé (g.kg ⁻¹) | Maxima observé (g.kg ⁻¹) |
|----------------------------------|--|--|
| Naphtalène | - | - |
| Acénaphtylène | 0,03 | 0,9 |
| Acénaphène/Fluorène | 0,0009 | 10 |
| Phénanthrène | 0,02 | 11 |
| Anthracène | 0,0001 | 4,3 |
| Fluoranthène | 0,004 | 10 |
| Pyrène | 0,002 | 6,5 |
| Benzo[a]anthracène / Chrysène | 0,002 | 7 |
| Benzo[b]fluoranthène | 0,001 | 5,6 |
| Benzo[k]fluoranthène | 0,0006 | 0,47 |
| Benzo[a]pyrène | 0,0014 | 2,73 |
| Dibenzo[a,h]anthracène | 0,0018 | 2,62 |
| Indéno[1,2,3-c,d]pyrène | 0,0004 | 0,82 |
| Benzo[g,h,i]pérylène | 0,0011 | 1,58 |
| HAP totaux | 0,02 | 47,54 |

2.2- Traitement biologique des sols

2.2.1- Essais en colonnes

Principe

La conduite de ces essais en colonne permet d'établir les performances de la dégradation aérobie des HAP par la biomasse autochtone des sols et de définir la faisabilité et les limites de ce type de traitement assimilé à une filière « solide » (compostage, (bio)venting), procédés rustiques utilisés en dépollution des sols.

Mise en œuvre

Les sols conditionnés avec la paille, les nutriments et l'eau constituent le garnissage des réacteurs colonnes en verre.

Matériels :

- Colonnes en verre réalisées sur mesure,
- Débitmètres associés à des stabilisateurs de pression de marque PLATON,
- Détente air comprimé réseau ARO (C0 490-000-2).

Pour les sols du site D (D16, D18 et D21), les colonnes possèdent une double enveloppe où circule l'eau à une température maintenue à environ 25°C.

Les dimensions de ces colonnes sont les suivantes :

- hauteur totale de la colonne : 80 cm,
- hauteur maximale de garnissage : 73 cm,
- diamètre extérieur : 11,5 cm,
- diamètre intérieur : 8 cm.

En bas de colonne se situe l'arrivée d'air humidifié avec un débit de 200 ml.min^{-1} . En haut de colonne, l'air traverse un lit de charbon actif assurant l'adsorption d'éventuels composés volatils.

Suivi

Une fraction aliquote (environ 10 g) est prélevée pour la mesure des HAP par chromatographie liquide et spectrophotométrie UV.

2.2.2- Tests respirométriques

Principe

Le principe de cette respirométrie découle de la détermination de la demande biochimique en oxygène (D.B.O.) des effluents liquides (norme NF T 90-103, 1975) et de l'évaluation de la biodégradabilité aérobie « ultime » des composés organiques avec un respiromètre fermé (norme ISO 9408, 1991). « Par définition, la DBO est la quantité d'oxygène consommée dans les conditions d'essais (incubation pendant 5 jours, à l'obscurité, à 20°C) par certaines matières, notamment pour assurer leur dégradation biologique » mais il n'y a pas d'ensemencement de micro-organismes; la population autochtone des sols assure l'activité biologique [AFNOR, 1996].

Pour les essais respirométriques, des suspensions de sol (6 à 8 % en masse) sont incubées dans les mêmes conditions qu'une DBO classique. L'essai est poursuivi pendant 20 jours pour se placer dans les conditions d'une DBO ultime.

Une détermination de la teneur en HAP des sols avant et après l'essai permet de déterminer les performances de dégradation.

Ce test rapide informe sur la biotraitabilité intrinsèque des sols.

Mise en œuvre

Les essais respirométriques sont réalisés dans des flacons de DBO classique. Le suivi est basé sur la mesure de la dépression à l'intérieur du flacon due à la consommation d'oxygène. Le gaz carbonique formé est piégé par des pastilles de soude contenues dans le bouchon.

Matériels :

- Table d'agitation magnétique : Variomag HP6P, 300 rpm,
- Bouteilles en verre teinté, 500 ml,
- Système de mesure OxiTop de marque WTW,
- pH-mètre Metrohm Herisau E512 avec électrode Prolabo.

Conditions opératoires :

| Sol | D16 | D18 | D21 |
|----------------------|-----|-----|-----|
| Masse de sol sec (g) | 5,2 | 5,6 | 7,4 |
| Volume d'eau (ml) | 86 | 86 | 86 |
| pH initial | 7,7 | 7,4 | 7,1 |

Mesure des HAP

Après arrêt de l'agitation, les flacons de respirométrie sont ouverts. Le surnageant est centrifugé 30 min à 9000 tr/min puis filtré successivement à 1,2 et 0,45 μm . Les filtrats sont alors volumés puis analysés par HPLC et spectrophotométrie UV. Le culot de centrifugation et le sol restant dans les flacons sont mélangés, séchés sous hotte puis extraits par sonication dans l'acétonitrile.

Matériels :

- Centrifugeuse Jouan GR 4.11,
- Filtres Watman GF/C en fibre de verre, 1,2 μm ,
- Membranes de filtration Gelman 0,45 μm .

Annexe 3- Résultats de la caractérisation des sols

3.1- Humidité, perte au feu, pH, masse volumique et microbiologie

3.1.1- Sites A, B et C

| Référence | A1S | A1P | A2S | A2P | A3S | A3P | AT | B | C |
|-----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|-----|
| Humidité (% sol sec) | 2,9 | 4,9 | 6,3 | 7,9 | 5,8 | 10,6 | 12,9 | 12,0 | 4,3 |
| Perte au feu (% sol sec) | 4,9 | 4,7 | 6,0 | 6,4 | 4,8 | 4,9 | 36 | - | - |
| pH | - | - | - | - | - | 8,2 | 7,8 | - | 7,6 |

| Référence | Dénombrement | Identification des souches |
|-----------|------------------------------|---|
| AT | 7.10^6 ufc.g ⁻¹ | <i>Pseudomonas aeruginosa</i> <i>Pseudomonas cepacia</i> <i>Bacillus</i> |
| A3P | 7.10^7 ufc.g ⁻¹ | <i>Pseudomonas aeruginosa</i> <i>Pseudomonas cepacia</i> <i>Bacillus</i> |
| C | 6.10^6 ufc.g ⁻¹ | <i>Chrysomonas luteola</i> <i>Pseudomonas vesicularis</i> <i>Flavobacterium</i> |

3.1.2- Site D

| Référence | humidité (%) | perte au feu (%) | pH |
|-----------|--------------|------------------|------|
| D1 | 15,8 | 12,9 | 7,6 |
| D2 | 15,4 | 15 | 7,8 |
| D3 | 12,4 | 7,9 | 7,5 |
| D4 | 16 | 4,7 | 7,4 |
| D5 | 20,2 | 10,5 | 7,2 |
| D6 | 29 | 17 | 7,4 |
| D7 | 21,1 | 19,4 | 7,1 |
| D8 | 22,6 | 12,2 | 7,1 |
| D9 | 15,3 | 21,1 | 7,8 |
| D10 | 17,4 | 7,3 | 7,4 |
| D11 | 16,8 | 13,4 | 7,4 |
| D12 | 12,6 | 15,9 | 7,2 |
| D13 | 16,6 | 11,7 | 7,3 |
| D14 | 9,4 | 6,7 | 7,5 |
| D15 | 25,6 | 14,2 | 6,8 |
| D16 | 15,7 | 12,7 | 7,25 |
| D17 | 14,9 | 13,1 | 7,3 |
| D18 | 20 | 12,6 | 6,9 |
| D19 | 19,5 | 10,6 | 7,4 |
| D20 | 23,2 | 18,4 | 9,8 |
| D21 | 27,4 | 10,1 | 7,1 |
| D22 | 27,3 | 12,1 | 7,1 |
| D23 | 19,6 | 4,8 | 8 |
| D24 | 13,4 | 14,3 | 7,3 |
| D25 | 13,1 | 17,5 | 7,5 |
| D26 | 23,2 | 8,3 | 7,4 |
| D27 | 13,3 | 10 | 7,1 |
| D28 | 20,6 | 10,6 | 7 |
| D29 | 32,1 | 11,9 | 7,3 |
| D30 | 21,9 | 11,9 | 7,4 |

3.2- Résultats du dosage des HAP par chromatographie liquide dans les sols étudiés

3.2.1- Sites A, B et C

| Référence | A1S | A1P | A2S | A2P | A3S | A3P | AT | B | C |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| HAP (g.kg ⁻¹): | | | | | | | | | |
| NAF | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ACY | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,036 | 0,429 | 0,911 | 0,276 |
| ACE/FLE | 0 | 0 | 0 | 0,062 | 0 | 0,030 | 1,668 | 1,803 | 0,389 |
| FEN | 0,004 | 0,002 | 0,043 | 0,041 | 0,049 | 0,034 | 1,289 | 1,692 | 0,731 |
| ANT | 0,004 | 0,001 | 0,058 | 0,146 | 0,121 | 0,018 | 1,306 | 0,650 | 0,117 |
| FLA | 0,021 | 0,015 | 0,100 | 0,049 | 0,085 | 0,045 | 1,107 | 1,923 | 0,863 |
| PYR | 0,015 | 0,010 | 0,082 | 0,043 | 0,066 | 0,068 | 1,402 | 1,430 | 0,695 |
| BaA/CRY | 0,022 | 0,016 | 0,116 | 0,084 | 0,141 | 0,061 | 0,457 | 0,943 | 0,648 |
| BbF | 0,029 | 0,025 | 0,114 | 0,109 | 0,125 | 0,053 | 0,134 | 0,341 | 0,231 |
| BkF | 0,002 | 0,001 | 0,011 | 0,008 | 0,012 | 0,041 | 0,102 | 0,298 | 0,213 |
| BaP | 0,010 | 0,008 | 0,049 | 0,041 | 0,048 | 0,044 | 0,092 | 0,232 | 0,176 |
| dBA | 0,005 | 0,004 | 0,024 | 0,017 | 0,019 | 0,026 | 0,064 | 0,195 | 0,118 |
| IdP | 0,008 | 0,007 | 0,030 | 0,028 | 0,032 | 0,034 | 0,053 | 0,104 | 0,090 |
| GHI | 0,010 | 0,009 | 0,038 | 0,036 | 0,039 | 0,072 | 0,112 | 0,196 | 0,222 |
| HAP totaux (g.kg⁻¹): | 0,130 | 0,100 | 0,664 | 0,666 | 0,737 | 0,562 | 8,241 | 10,718 | 4,770 |

3.2.2- Site D

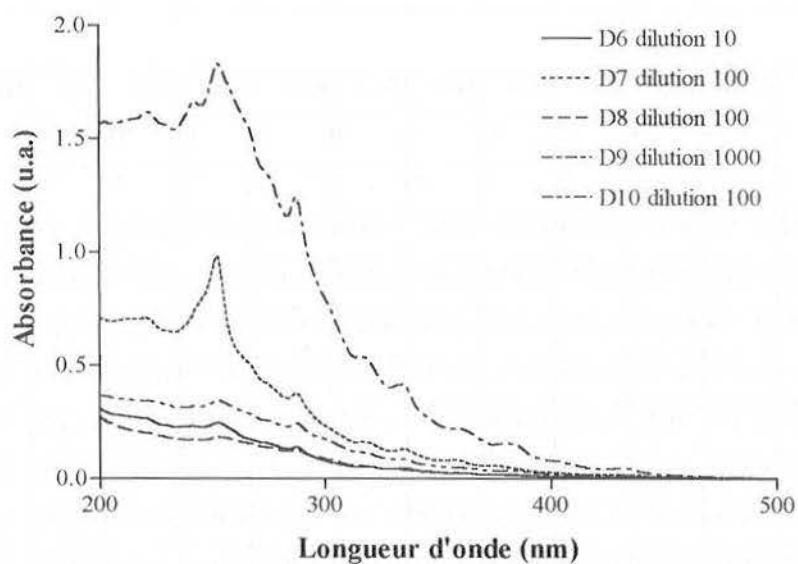
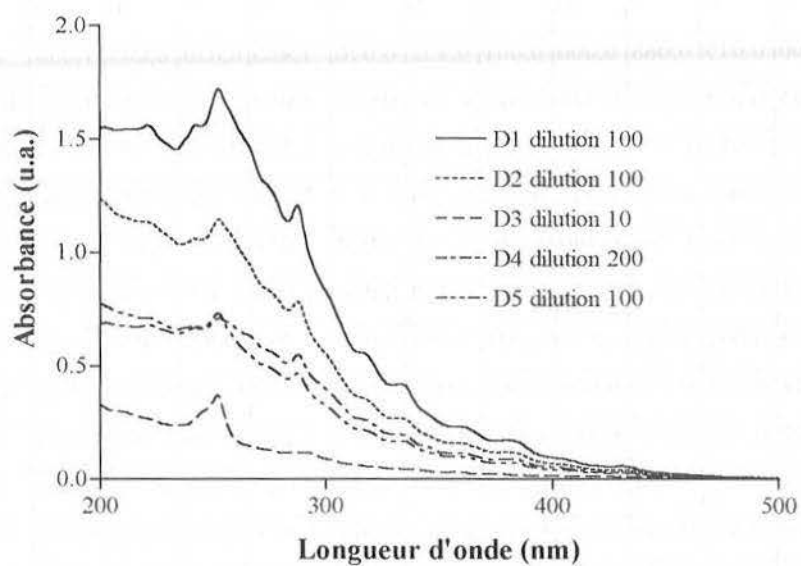
Résultats exprimés en g.kg⁻¹

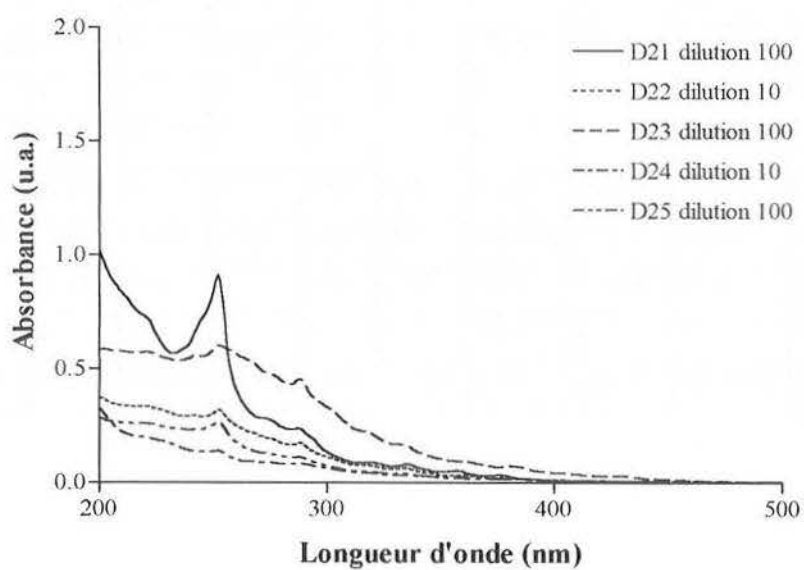
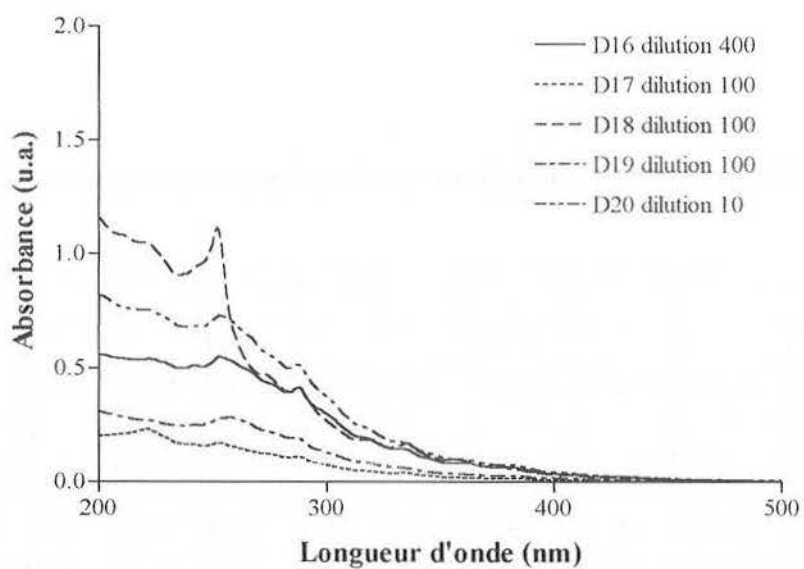
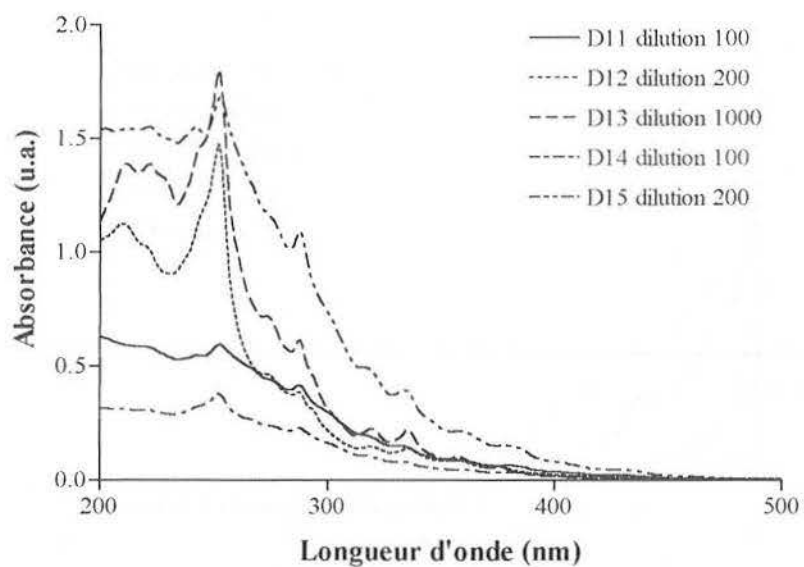
| Référence | D1 | D2 | D3 | D4 | D5 | D6 | D7 | D8 | D9 | D10 | D11 | D12 | D13 | D14 | D15 |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
| NAF | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ACY | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ACE/FLE | 0,115 | 0,000 | 0,015 | 0,088 | 0,000 | 0,001 | 0,132 | 0,016 | 1,486 | 0,030 | 0,065 | 1,038 | 9,892 | 0,000 | 0,189 |
| FEN | 0,370 | 0,095 | 0,012 | 0,231 | 0,118 | 0,010 | 0,181 | 0,016 | 4,069 | 0,036 | 0,110 | 1,553 | 10,878 | 0,109 | 0,576 |
| ANT | 0,088 | 0,070 | 0,017 | 0,055 | 0,076 | 0,001 | 0,440 | 0,005 | 1,007 | 0,027 | 0,050 | 0,943 | 4,170 | 0,082 | 0,343 |
| FLA | 0,624 | 0,202 | 0,007 | 0,420 | 0,212 | 0,019 | 0,239 | 0,035 | 7,156 | 0,098 | 0,202 | 0,876 | 10,227 | 0,095 | 1,082 |
| PYR | 0,354 | 0,167 | 0,004 | 0,296 | 0,140 | 0,010 | 0,153 | 0,024 | 4,011 | 0,059 | 0,147 | 0,415 | 6,524 | 0,055 | 0,724 |
| BaA/CRY | 0,627 | 0,317 | 0,003 | 0,513 | 0,167 | 0,008 | 0,258 | 0,036 | 7,008 | 0,098 | 0,195 | 0,235 | 3,458 | 0,090 | 1,022 |
| BbF | 0,381 | 0,277 | 0,001 | 0,322 | 0,123 | 0,004 | 0,091 | 0,031 | 3,931 | 0,069 | 0,014 | 0,038 | 0,781 | 0,067 | 0,574 |
| BkF | 0,212 | 0,154 | 0,001 | 0,195 | 0,068 | 0,002 | 0,051 | 0,017 | 2,182 | 0,038 | 0,078 | 0,021 | 0,474 | 0,037 | 0,325 |
| BaP | 0,271 | 0,207 | 0,001 | 0,250 | 0,117 | 0,002 | 0,072 | 0,027 | 2,727 | 0,050 | 0,095 | 0,124 | 0,464 | 0,051 | 0,354 |
| dBA | 0,240 | 0,153 | 0,002 | 0,124 | 0,050 | 0,002 | 0,000 | 0,017 | 2,625 | 0,036 | 0,054 | 0,000 | 0,313 | 0,039 | 0,207 |
| IdP | 0,096 | 0,069 | 0,000 | 0,105 | 0,037 | 0,000 | 0,017 | 0,010 | 0,813 | 0,023 | 0,042 | 0,011 | 0,130 | 0,021 | 0,170 |
| GHI | 0,199 | 0,128 | 0,001 | 0,222 | 0,075 | 0,000 | 0,028 | 0,020 | 1,580 | 0,045 | 0,082 | 0,000 | 0,225 | 0,043 | 0,341 |
| HAP totaux | 3,578 | 1,838 | 0,065 | 2,821 | 1,183 | 0,061 | 1,661 | 0,254 | 38,594 | 0,609 | 1,135 | 5,254 | 47,537 | 0,690 | 5,909 |

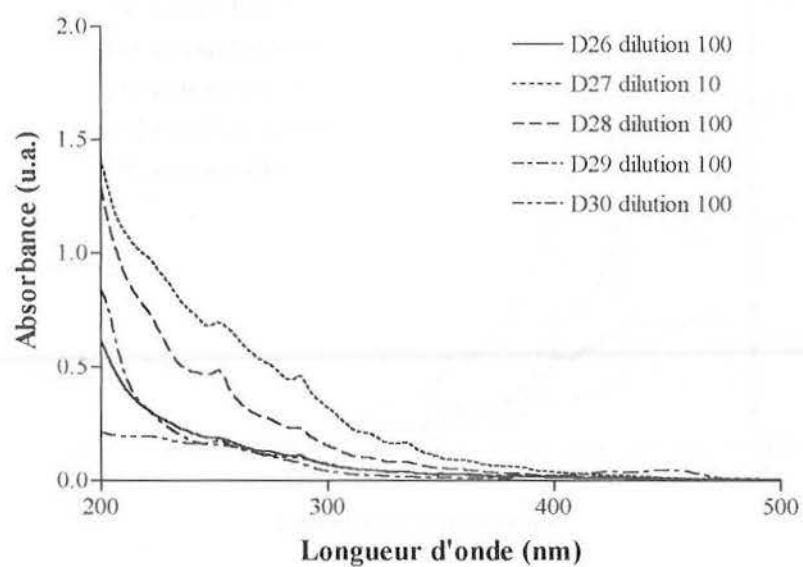
| Référence | D16 | D17 | D18 | D19 | D20 | D21 | D22 | D23 | D24 | D25 | D26 | D27 | D28 | D29 | D30 |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| NAF | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ACY | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ACE/FLE | 0,103 | 0,024 | 0,242 | 0,021 | 0,000 | 0,281 | 0,003 | 0,000 | 0,002 | 0,021 | 0,029 | 0,012 | 0,056 | 0,000 | 0,029 |
| FEN | 0,244 | 0,030 | 0,583 | 0,017 | 0,007 | 0,432 | 0,007 | 0,102 | 0,003 | 0,035 | 0,039 | 0,009 | 0,104 | 0,004 | 0,035 |
| ANT | 0,078 | 0,009 | 0,738 | 0,006 | 0,002 | 0,441 | 0,005 | 0,022 | 0,002 | 0,053 | 0,006 | 0,001 | 0,076 | 0,002 | 0,038 |
| FLA | 0,656 | 0,065 | 0,589 | 0,059 | 0,019 | 0,182 | 0,014 | 0,154 | 0,004 | 0,039 | 0,106 | 0,019 | 0,110 | 0,208 | 0,056 |
| PYR | 0,405 | 0,042 | 0,378 | 0,043 | 0,011 | 0,120 | 0,007 | 0,095 | 0,002 | 0,025 | 0,053 | 0,020 | 0,088 | 0,015 | 0,036 |
| BaA/CRY | 0,657 | 0,037 | 0,227 | 0,055 | 0,018 | 0,045 | 0,009 | 0,180 | 0,002 | 0,036 | 0,037 | 0,015 | 0,058 | 0,004 | 0,047 |
| BbF | 0,497 | 0,025 | 0,136 | 0,045 | 0,013 | 0,026 | 0,006 | 0,125 | 0,002 | 0,020 | 0,016 | 0,008 | 0,042 | 0,004 | 0,035 |
| BkF | 0,276 | 0,014 | 0,075 | 0,025 | 0,007 | 0,015 | 0,007 | 0,069 | 0,001 | 0,011 | 0,009 | 0,005 | 0,023 | 0,002 | 0,019 |
| BaP | 0,377 | 0,019 | 0,576 | 0,035 | 0,011 | 0,021 | 0,006 | 0,087 | 0,002 | 0,162 | 0,013 | 0,007 | 0,028 | 0,006 | 0,036 |
| dBA | 0,259 | 0,012 | 0,000 | 0,028 | 0,007 | 0,000 | 0,002 | 0,074 | 0,000 | 0,013 | 0,008 | 0,002 | 0,000 | 0,029 | 0,009 |
| IdP | 0,160 | 0,007 | 0,053 | 0,016 | 0,004 | 0,005 | 0,001 | 0,038 | 0,000 | 0,008 | 0,002 | 0,003 | 0,009 | 0,005 | 0,009 |
| GHI | 0,301 | 0,015 | 0,065 | 0,030 | 0,008 | 0,000 | 0,001 | 0,078 | 0,001 | 0,011 | 0,004 | 0,006 | 0,000 | 0,000 | 0,018 |
| HAP totaux | 4,014 | 0,301 | 3,661 | 0,379 | 0,107 | 1,568 | 0,067 | 1,024 | 0,022 | 0,435 | 0,321 | 0,107 | 0,594 | 0,280 | 0,368 |

3.3- Résultats de la spectrophotométrie UV

3.3.1- Spectres UV des extraits organiques des sols du site D







3.3.2- Résultats de la déconvolution spectrale (Résultats exprimés en mg.L^{-1})

| Référence | A3P | AT | B | C | D1 | D2 | D3 | D4 | D5 | D6 | D7 |
|-----------|--------|----------|---------|---------|--------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|
| ACE | 0 | 0 | 45 | 85,625 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| FEN | 104,6 | 545,625 | 732,875 | 479,875 | 361,3 | 273,1 | 7,515 | 297,5 | 160,8 | 6,9 | 158,55 |
| FLE | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 27,2 |
| ACY | 98,2 | 244,5 | 386,125 | 230,25 | 284,7 | 211,3 | 3,5 | 269,8 | 113,7 | 2,185 | 86 |
| PYR | 18,35 | 80,375 | 75,75 | 68,75 | 60,3 | 38,3 | 0,69 | 58,6 | 25,85 | 0,94 | 19,4 |
| BaA/CRY | 49,7 | 170,625 | 284,25 | 216,625 | 207,4 | 143,2 | 2,11 | 185,1 | 75,2 | 2,5 | 66,45 |
| dBA | 14,35 | 32,5 | 39 | 27,5 | 26,8 | 17,4 | 0,125 | 34,2 | 11,6 | 0,26 | 0 |
| FLA | 0 | 139,375 | 105 | 85,625 | 48,2 | 24 | 0,275 | 33 | 27,3 | 1,255 | 36,25 |
| GHI | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ANT | 0 | 123,75 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 25,95 |
| BbF | 0 | 77,375 | 125,625 | 74,25 | 74,3 | 64,8 | 0 | 55,4 | 19,75 | 0,01 | 19,5 |
| IdP | 167,75 | 223,75 | 378,75 | 271,875 | 329 | 242,2 | 5,53 | 365,5 | 156,2 | 4,11 | 97,35 |
| BkF | 0 | 31,75 | 60,125 | 50,75 | 40,2 | 30,6 | 0 | 45,1 | 11,35 | 0 | 8,6 |
| BaP | 0 | 0 | 4 | 4,875 | 2 | 2,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| HAPtotaux | 452,95 | 1669,625 | 2236,5 | 1596 | 1434,2 | 1047 | 19,745 | 1344,2 | 601,75 | 18,16 | 545,25 |

| Référence | D8 | D9 | D10 | D11 | D12 | D13 | D14 | D15 | D16 | D17 | D18 |
|-----------|--------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|
| ACE | 0 | 603 | 0 | 0 | 0 | 109 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| FEN | 51,5 | 4437 | 80,45 | 130,45 | 473,6 | 3612 | 76,25 | 773,2 | 499,8 | 42,2 | 361,5 |
| FLE | 0,85 | 0 | 0 | 0 | 57,9 | 988 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ACY | 32,25 | 3280 | 66,7 | 106,45 | 122,7 | 1261 | 59,7 | 537,4 | 417,2 | 24,5 | 167,2 |
| PYR | 5,4 | 728 | 11,75 | 21,5 | 47,8 | 435 | 10,55 | 131,6 | 82,8 | 6,625 | 59,1 |
| BaA/CRY | 21,85 | 2587 | 39,8 | 70,85 | 95,1 | 870 | 35,75 | 394,2 | 286,4 | 18,85 | 114,7 |
| dBA | 3,6 | 158 | 6,7 | 10,9 | 0 | 113 | 7 | 400 | 50,4 | 3 | 2,1 |
| FLA | 7,35 | 917 | 13,65 | 15,15 | 103,3 | 1153 | 14,05 | 170,4 | 44 | 5,225 | 76,8 |
| GHI | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 14 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ANT | 0 | 0 | 0 | 0 | 96,9 | 581 | 0 | 0 | 0 | 0 | 43,8 |
| BbF | 3,35 | 1127 | 11,6 | 23,65 | 40,5 | 300 | 10,85 | 173,8 | 90 | 3,75 | 79,6 |
| IdP | 39,9 | 2618 | 75,75 | 134,3 | 182,1 | 682 | 71,95 | 566 | 540 | 35,43 | 226,1 |
| BkF | 2,5 | 503 | 8,05 | 14,25 | 9,8 | 84 | 8,25 | 92,8 | 52,2 | 0,25 | 28,2 |
| BaP | 0 | 238 | 0 | 0 | 0 | 41 | 0 | 16,8 | 0 | 0 | 0 |
| HAPtotaux | 168,55 | 17196 | 314,45 | 527,5 | 1229,7 | 10243 | 294,35 | 3256,2 | 2062,8 | 139,8 | 1159,1 |

| Référence | D19 | D20 | D21 | D22 | D23 | D24 | D25 | D26 | D27 | D28 | D29 | D30 |
|-----------|-------|--------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|
| ACE | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| FEN | 86,35 | 1,5 | 147,4 | 7,175 | 137,95 | 2,185 | 53,9 | 46,75 | 17,585 | 117 | 6,45 | 37,35 |
| FLE | 0 | 0 | 15,6 | 0,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ACY | 47,15 | 13,325 | 47,95 | 4,48 | 130,65 | 2,185 | 26,35 | 13,45 | 11,585 | 54,65 | 0 | 12,2 |
| PYR | 9,6 | 1,85 | 11 | 1,075 | 23,4 | 0,525 | 6,05 | 8,25 | 2,675 | 14,25 | 0 | 6,95 |
| BaA/CRY | 38,9 | 7,65 | 29,55 | 2,99 | 76,45 | 1,175 | 16,55 | 20,45 | 7,85 | 38,7 | 5,95 | 16,65 |
| dBA | 2,15 | 1,25 | 2,25 | 0,475 | 13,95 | 0,375 | 0 | 0,2 | 1,175 | 1,9 | 0 | 0 |
| FLA | 8,55 | 0,6 | 32,45 | 1,525 | 18,3 | 0 | 11,3 | 0 | 2,525 | 18,3 | 0 | 0 |
| GHI | 0 | 0 | 1,15 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ANT | 0 | 0 | 40,95 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| BbF | 6,8 | 4 | 16,75 | 0,645 | 16,3 | 0 | 12,75 | 0 | 2,575 | 8,05 | 0 | 0 |
| IdP | 56,95 | 13,725 | 35,6 | 4,71 | 158,45 | 4,195 | 22,9 | 55,6 | 13,77 | 79,65 | 69,65 | 62 |
| BkF | 5,35 | 1,375 | 7,5 | 0,065 | 13,3 | 0 | 5,95 | 0 | 1,075 | 1,6 | 0 | 0 |
| BaP | 0 | 0,175 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,55 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| HAPtotaux | 261,8 | 45,45 | 388,15 | 23,64 | 588,75 | 10,64 | 157,3 | 144,7 | 60,815 | 334,1 | 82,05 | 135,15 |

Annexe 4- Résultats chromatographiques des traitements biologiques en laboratoire

4.1- Essais en colonne (Résultats exprimés en g.kg^{-1} de sol)

4.1.1- Sols du site A

Essai sol AT

| durée (j) | 0 | 36 | 48 | 79 | 110 | 117 | 124 | 131 | 138 | 149 | 177 |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| NAF | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ACY | 0,429 | 0,265 | 0,348 | 0,274 | 0,224 | 0,226 | 0,202 | 0,193 | 0,186 | 0,158 | 0,217 |
| ACE/FLE | 1,668 | 0,544 | 0,331 | 0,252 | 0,201 | 0,213 | 0,249 | 0,244 | 0,479 | 0,355 | 0,141 |
| FEN | 1,289 | 0,359 | 0,308 | 0,226 | 0,182 | 0,173 | 0,200 | 0,194 | 0,248 | 0,227 | 0,182 |
| ANT | 1,306 | 0,887 | 0,679 | 0,582 | 0,249 | 0,196 | 0,227 | 0,292 | 0,323 | 0,343 | 0,239 |
| FLA | 1,107 | 0,635 | 0,638 | 0,414 | 0,373 | 0,390 | 0,448 | 0,417 | 0,390 | 0,386 | 0,314 |
| PYR | 1,402 | 0,577 | 0,575 | 0,445 | 0,340 | 0,345 | 0,393 | 0,363 | 0,459 | 0,475 | 0,370 |
| BaA/CRY | 0,457 | 0,315 | 0,280 | 0,221 | 0,194 | 0,197 | 0,224 | 0,208 | 0,230 | 0,245 | 0,194 |
| BbF | 0,134 | 0,152 | 0,146 | 0,132 | 0,113 | 0,116 | 0,127 | 0,120 | 0,131 | 0,146 | 0,131 |
| BkF | 0,102 | 0,125 | 0,115 | 0,102 | 0,091 | 0,092 | 0,104 | 0,094 | 0,094 | 0,103 | 0,099 |
| BaP | 0,092 | 0,097 | 0,092 | 0,082 | 0,073 | 0,076 | 0,082 | 0,077 | 0,093 | 0,122 | 0,087 |
| dBA | 0,064 | 0,058 | 0,039 | 0,048 | 0,044 | 0,040 | 0,050 | 0,037 | 0,042 | 0,049 | 0,048 |
| IdP | 0,053 | 0,061 | 0,056 | 0,052 | 0,047 | 0,048 | 0,050 | 0,048 | 0,052 | 0,060 | 0,053 |
| GHI | 0,112 | 0,127 | 0,116 | 0,107 | 0,098 | 0,039 | 0,104 | 0,100 | 0,111 | 0,130 | 0,108 |
| TOTAL | 8,214 | 4,202 | 3,723 | 2,939 | 2,228 | 2,151 | 2,459 | 2,387 | 2,837 | 2,800 | 2,184 |

| durée (j) | 190 | 219 | 240 | 258 | 280 | 300 | 317 | 338 | 359 | 378 |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| NAF | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ACY | 0,135 | 0,156 | 0,123 | 0,191 | 0,112 | 0,131 | 0,116 | 0,054 | 0,139 | 0,079 |
| ACE/FLE | 0,343 | 0,131 | 0,320 | 0,165 | 0,342 | 0,160 | 0,264 | 0,217 | 0,218 | 0,160 |
| FEN | 0,242 | 0,149 | 0,195 | 0,190 | 0,200 | 0,143 | 0,133 | 0,133 | 0,117 | 0,110 |
| ANT | 0,359 | 0,190 | 0,210 | 0,321 | 0,385 | 0,148 | 0,253 | 0,152 | 0,086 | 0,142 |
| FLA | 0,335 | 0,301 | 0,329 | 0,305 | 0,326 | 0,284 | 0,268 | 0,276 | 0,293 | 0,242 |
| PYR | 0,434 | 0,363 | 0,424 | 0,362 | 0,407 | 0,280 | 0,325 | 0,346 | 0,345 | 0,281 |
| BaA/CRY | 0,202 | 0,194 | 0,215 | 0,202 | 0,228 | 0,203 | 0,207 | 0,198 | 0,184 | 0,191 |
| BbF | 0,131 | 0,128 | 0,140 | 0,136 | 0,138 | 0,134 | 0,137 | 0,138 | 0,136 | 0,132 |
| BkF | 0,086 | 0,104 | 0,092 | 0,108 | 0,105 | 0,106 | 0,107 | 0,096 | 0,085 | 0,103 |
| BaP | 0,091 | 0,087 | 0,103 | 0,092 | 0,099 | 0,088 | 0,088 | 0,104 | 0,096 | 0,088 |
| dBA | 0,032 | 0,043 | 0,037 | 0,052 | 0,052 | 0,055 | 0,055 | 0,043 | 0,028 | 0,050 |
| IdP | 0,050 | 0,052 | 0,053 | 0,055 | 0,057 | 0,055 | 0,057 | 0,056 | 0,054 | 0,058 |
| GHI | 0,111 | 0,109 | 0,117 | 0,115 | 0,118 | 0,117 | 0,122 | 0,121 | 0,113 | 0,117 |
| TOTAL | 2,551 | 2,008 | 2,357 | 2,293 | 2,570 | 1,905 | 2,132 | 1,934 | 1,894 | 1,752 |

Essai sol A3P

| durée (j) | 0 | 36 | 48 | 79 | 110 | 117 | 124 | 131 | 138 | 149 | 177 |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| NAF | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ACY | 0,036 | 0,035 | 0,000 | 0,016 | 0,031 | 0,022 | 0,034 | 0,015 | 0,015 | 0,000 | 0,025 |
| ACE/FLE | 0,030 | 0,024 | 0,016 | 0,018 | 0,042 | 0,059 | 0,040 | 0,017 | 0,018 | 0,023 | 0,013 |
| FEN | 0,034 | 0,020 | 0,014 | 0,020 | 0,023 | 0,020 | 0,037 | 0,016 | 0,016 | 0,020 | 0,017 |
| ANT | 0,018 | 0,009 | 0,008 | 0,006 | 0,009 | 0,012 | 0,014 | 0,010 | 0,005 | 0,006 | 0,006 |
| FLA | 0,045 | 0,035 | 0,029 | 0,028 | 0,045 | 0,040 | 0,052 | 0,031 | 0,027 | 0,031 | 0,029 |
| PYR | 0,068 | 0,053 | 0,044 | 0,046 | 0,058 | 0,055 | 0,074 | 0,047 | 0,042 | 0,054 | 0,045 |
| BaA/CRY | 0,061 | 0,051 | 0,042 | 0,038 | 0,055 | 0,051 | 0,068 | 0,044 | 0,042 | 0,042 | 0,041 |
| BbF | 0,053 | 0,044 | 0,037 | 0,035 | 0,045 | 0,041 | 0,051 | 0,039 | 0,037 | 0,039 | 0,036 |
| BkF | 0,041 | 0,039 | 0,032 | 0,027 | 0,038 | 0,037 | 0,044 | 0,033 | 0,031 | 0,029 | 0,033 |
| BaP | 0,044 | 0,038 | 0,032 | 0,029 | 0,035 | 0,035 | 0,041 | 0,033 | 0,031 | 0,037 | 0,032 |
| dBA | 0,026 | 0,023 | 0,019 | 0,018 | 0,026 | 0,023 | 0,027 | 0,021 | 0,019 | 0,017 | 0,022 |
| IdP | 0,034 | 0,032 | 0,026 | 0,025 | 0,030 | 0,029 | 0,033 | 0,028 | 0,026 | 0,027 | 0,027 |
| GHI | 0,072 | 0,067 | 0,054 | 0,052 | 0,065 | 0,059 | 0,071 | 0,059 | 0,056 | 0,057 | 0,059 |
| TOTAL | 0,562 | 0,468 | 0,352 | 0,360 | 0,501 | 0,483 | 0,587 | 0,394 | 0,365 | 0,384 | 0,386 |

| durée (j) | 190 | 219 | 240 | 258 | 280 | 300 | 317 | 338 | 359 | 378 |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| NAF | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ACY | 0,013 | 0,028 | 0,002 | 0,026 | 0,000 | 0,018 | 0,017 | 0,016 | 0,014 | 0,013 |
| ACE/FLE | 0,025 | 0,010 | 0,157 | 0,012 | 0,047 | 0,015 | 0,016 | 0,025 | 0,018 | 0,016 |
| FEN | 0,021 | 0,015 | 0,016 | 0,015 | 0,064 | 0,016 | 0,017 | 0,016 | 0,013 | 0,013 |
| ANT | 0,029 | 0,005 | 0,006 | 0,004 | 0,006 | 0,004 | 0,005 | 0,007 | 0,005 | 0,005 |
| FLA | 0,033 | 0,026 | 0,032 | 0,026 | 0,024 | 0,030 | 0,030 | 0,037 | 0,026 | 0,026 |
| PYR | 0,047 | 0,040 | 0,052 | 0,042 | 0,036 | 0,043 | 0,045 | 0,049 | 0,042 | 0,039 |
| BaA/CRY | 0,044 | 0,035 | 0,046 | 0,036 | 0,033 | 0,039 | 0,043 | 0,040 | 0,032 | 0,035 |
| BbF | 0,039 | 0,033 | 0,042 | 0,034 | 0,048 | 0,036 | 0,037 | 0,039 | 0,033 | 0,032 |
| BkF | 0,033 | 0,030 | 0,032 | 0,029 | 0,013 | 0,031 | 0,035 | 0,029 | 0,026 | 0,029 |
| BaP | 0,037 | 0,029 | 0,035 | 0,030 | 0,031 | 0,031 | 0,033 | 0,040 | 0,030 | 0,028 |
| dBA | 0,021 | 0,021 | 0,012 | 0,019 | 0,012 | 0,020 | 0,022 | 0,018 | 0,010 | 0,019 |
| IdP | 0,028 | 0,025 | 0,027 | 0,025 | 0,024 | 0,026 | 0,027 | 0,028 | 0,025 | 0,026 |
| GHI | 0,060 | 0,053 | 0,059 | 0,054 | 0,054 | 0,056 | 0,058 | 0,061 | 0,054 | 0,054 |
| TOTAL | 0,431 | 0,349 | 0,516 | 0,352 | 0,392 | 0,366 | 0,387 | 0,404 | 0,328 | 0,335 |

4.1.2- Sols du site D

Essai sol D16

| temps (j) | 0 | 42 | 54 | 70 | 76 | 98 | 117 | 133 |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| NAF | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ACY | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ACE/FLE | 0,235 | 0,182 | 0,021 | 0,021 | 0,020 | 0,013 | 0,014 | 0,009 |
| FEN | 0,106 | 0,130 | 0,128 | 0,131 | 0,129 | 0,103 | 0,080 | 0,077 |
| ANT | 0,043 | 0,045 | 0,053 | 0,074 | 0,056 | 0,058 | 0,035 | 0,043 |
| FLA | 0,517 | 0,664 | 0,599 | 0,549 | 0,684 | 0,698 | 0,602 | 0,521 |
| PYR | 0,483 | 0,447 | 0,478 | 0,481 | 0,487 | 0,472 | 0,431 | 0,381 |
| BaA | 0,249 | 0,278 | 0,265 | 0,285 | 0,258 | 0,264 | 0,232 | 0,238 |
| CRY | 0,227 | 0,293 | 0,274 | 0,278 | 0,303 | 0,298 | 0,278 | 0,271 |
| BbF | 0,248 | 0,338 | 0,318 | 0,347 | 0,362 | 0,348 | 0,316 | 0,345 |
| BkF | 0,079 | 0,054 | 0,053 | 0,055 | 0,052 | 0,047 | 0,043 | 0,036 |
| BaP | 0,178 | 0,207 | 0,187 | 0,195 | 0,203 | 0,198 | 0,178 | 0,212 |
| dBA | 0,118 | 0,077 | 0,079 | 0,084 | 0,071 | 0,064 | 0,058 | 0,026 |
| GHI | 0,092 | 0,096 | 0,077 | 0,081 | 0,083 | 0,071 | 0,068 | 0,035 |
| IdP | 0,121 | 0,136 | 0,128 | 0,139 | 0,127 | 0,129 | 0,119 | 0,112 |
| TOTAL | 2,695 | 2,946 | 2,660 | 2,721 | 2,836 | 2,762 | 2,453 | 2,306 |

Essai sol D18

| temps (j) | 0 | 42 | 54 | 70 | 76 | 98 | 117 | 133 |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| NAF | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ACY | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ACE/FLE | 0,120 | 0,205 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| FEN | 0,204 | 0,272 | 0,050 | 0,118 | 0,105 | 0,055 | 0,097 | 0,072 |
| ANT | 0,655 | 0,870 | 0,333 | 0,530 | 0,359 | 0,338 | 0,402 | 0,229 |
| FLA | 0,560 | 0,301 | 0,106 | 0,152 | 0,267 | 0,145 | 0,112 | 0,152 |
| PYR | 0,496 | 0,133 | 0,108 | 0,168 | 0,176 | 0,105 | 0,075 | 0,097 |
| BaA | 0,135 | 0,155 | 0,155 | 0,181 | 0,149 | 0,130 | 0,144 | 0,115 |
| CRY | 0,104 | 0,019 | 0,015 | 0,017 | 0,010 | 0,020 | 0,020 | 0,003 |
| BbF | 0,085 | 0,077 | 0,076 | 0,081 | 0,066 | 0,084 | 0,090 | 0,067 |
| BkF | 0,032 | 0,018 | 0,016 | 0,016 | 0,015 | 0,012 | 0,012 | 0,008 |
| BaP | 0,049 | 0,043 | 0,034 | 0,035 | 0,039 | 0,037 | 0,037 | 0,030 |
| dBA | 0,029 | 0,015 | 0 | 0 | 0,015 | 0,014 | 0,011 | 0 |
| GHI | 0,047 | 0,043 | 0,038 | 0,037 | 0,044 | 0,043 | 0,041 | 0,029 |
| IdP | 0,040 | 0,038 | 0,035 | 0,037 | 0,036 | 0,038 | 0,035 | 0,033 |
| TOTAL | 2,557 | 2,188 | 0,966 | 1,371 | 1,281 | 1,021 | 1,076 | 0,835 |

| temps (j) | 0 | 54 | 76 | 98 | 117 | 133 |
|------------------|----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
| NAF | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ACY | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ACE/FLE | 0,430 | 0,089 | 0,229 | 0,351 | 0,565 | 0,203 |
| FEN | 0,270 | 0,057 | 0,149 | 0,035 | 0,048 | 0,023 |
| ANT | 0,375 | 0,118 | 0,237 | 0,091 | 0,117 | 0,037 |
| FLA | 0,085 | 0,068 | 0,069 | 0,072 | 0,059 | 0,066 |
| PYR | 0,061 | 0,074 | 0,026 | 0,058 | 0,044 | 0,045 |
| BaA | 0,031 | 0,019 | 0,018 | 0,027 | 0,003 | 0,022 |
| CRY | 0,044 | 0,018 | 0,024 | 0,034 | 0,020 | 0,047 |
| BbF | 0,020 | 0,018 | 0,011 | 0,014 | 0,015 | 0,012 |
| BkF | 0,008 | 0,005 | 0,004 | 0,003 | 0,003 | 0,002 |
| BaP | 0,011 | 0,009 | 0,008 | 0,007 | 0,007 | 0,007 |
| dBA | 0,011 | 0 | 0,006 | 0 | 0 | 0 |
| IdP | 0,008 | 0,006 | 0,007 | 0,006 | 0,006 | 0,006 |
| GHI | 0,007 | 0,006 | 0,006 | 0,005 | 0,004 | 0,005 |
| TOTAL | 1,360 | 0,487 | 0,794 | 0,704 | 0,892 | 0,474 |

4.2- Tests respirométriques (site D)

Les résultats sont exprimés en g.kg^{-1} de sol.

| Référence | D16T0 | D16Tf | Filtrat D16 | D18 T0 | D18 Tf | Filtrat D18 | D21 | D21Tf | Filtrat D21 |
|------------|--------|--------|-------------|--------|--------|-------------|--------|--------|-------------|
| NAF | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ACY | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ACE/FLE | 0 | 0 | 0 | 0,0811 | 0 | 0 | 1,2087 | 0,0648 | 0 |
| FEN | 0,1215 | 0,0589 | 0 | 0,1084 | 0,0286 | 0,0004 | 0,5292 | 0,0214 | 0 |
| ANT | 0,0741 | 0,0300 | 0 | 0,4430 | 0,0320 | 0,0003 | 1,1058 | 0,1612 | 0,0000 |
| FLA | 0,5342 | 0,4180 | 0 | 0,3037 | 0,2146 | 0,0030 | 0,0420 | 0,0765 | 0 |
| PYR | 0,3854 | 0,2620 | 0 | 0,1873 | 0,0777 | 0,0022 | 0 | 0,0278 | 0 |
| BaA | 0,1991 | 0,1626 | 0 | 0,1377 | 0,0876 | 0,0016 | 0,0094 | 0,0203 | 0,0002 |
| CRY | 0,2636 | 0,1996 | 0 | 0,0087 | 0,0112 | 0,0003 | 0,0276 | 0,0207 | 0 |
| BbF | 0,3213 | 0,2441 | 0 | 0,0738 | 0,0740 | 0,0015 | 0,0095 | 0,0083 | 0 |
| BkF | 0,0448 | 0,0356 | 0 | 0,0160 | 0,0099 | 0,0006 | 0,0032 | 0,0023 | 0 |
| BaP | 0,1660 | 0,1297 | 0 | 0,0367 | 0,0238 | 0,0006 | 0,0073 | 0 | 0 |
| dBA | 0,0578 | 0,0477 | 0 | 0,0142 | 0,0093 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| IdP | 0,0538 | 0,0471 | 0 | 0,0387 | 0,0260 | 0,0004 | 0,0049 | 0 | 0 |
| GHI | 0,1071 | 0,0848 | 0 | 0,0367 | 0,0248 | 0,0004 | 0,0056 | 0,0015 | 0 |
| HAP totaux | 2,3286 | 1,7201 | 0 | 1,4859 | 0,6194 | 0,0108 | 2,9531 | 0,4048 | 0,0002 |

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

| | |
|--|-------------------------|
| NOM : CRÔNE | DATE DE SOUTENANCE |
| Prénoms : Magalie | 28 janvier 2000 |
| TITRE : Diagnostic de sols pollués par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) à l'aide de la spectrophotométrie UV | |
| NATURE : Doctorat | Numéro d'ordre : 227 ID |
| Formation doctorale : Sciences et Techniques du Déchet | |
| Cote B.I.U. Lyon : T 50/210/99 _/ et bis | CLASSE : |
| RESUME <p>Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont produits au cours de processus de pyrolyse et de combustion. Ils se retrouvent dans les sols, souvent à des concentrations importantes.</p> <p>La réhabilitation d'anciens sites pollués par des HAP nécessite un diagnostic initial de la pollution. Dans cette optique, une procédure analytique basée sur la spectrophotométrie UV a été développée et validée sur environ 80 échantillons de sol. Les différentes méthodes d'exploitation des spectres UV des extraits organiques de sol ont conduit au développement d'outils simples et rapides de caractérisation. Un indice UV HAP permettant d'estimer la teneur globale en HAP a été proposé. Une exploitation plus fine des spectres a permis d'obtenir une indication de la présence ou l'absence de certains HAP individuels (benzo[a]pyrène). Un indice de maturité basé sur une approche bilongueur d'onde constitue un indicateur de l'évolution potentielle de la pollution des sols dans les conditions naturelles. La méthodologie de laboratoire a été adaptée au terrain et a conduit à la réalisation d'un kit de caractérisation rapide des HAP. L'ensemble des résultats est donné en 20 minutes.</p> | |
| MOTS-CLES : hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), sols pollués, diagnostic rapide, spectrophotométrie UV, indice HAP, indice de maturité, kit de caractérisation. | |
| Laboratoires de recherche : Laboratoire Génie de l'Environnement Industriel, Ecole des Mines d'Alès Centre Sciences, Information et Technologies pour l'Environnement, Ecole des Mines de Saint-Etienne | |
| Directeurs de thèse : Jacques BOURGOIS et Olivier THOMAS | |
| Président du jury : Rémy GOURDON | |
| Composition du jury : Pr. Rémy GOURDON M. Philippe GARRIGUES Pr. Catherine MASSIANI Pr. Jacques BOURGOIS Pr. Olivier THOMAS Melle Evelyne TOURAUD M. Pascal FORMISYN M. Jean-Régis DEGORCE-DUMAS | |